

**RINGKONTRAKTIONEN UND CYCLOADDITIONEN  
EINIGER  
CYCLOOCTATETRAEN-DERIVATE**

Ulrich Schnegg

**1974**





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551922\\_0058](https://archive.org/details/IA41551922_0058)



Ringkontraktionen und Cycloadditionen

einiger

Cyclooctatetraen - Derivate

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Ulrich Schnegg

aus

Freising

---

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Huisgen  
2. Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1974

Meinen Eltern

in

Dankbarkeit



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1970 bis August 1973 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich aufrichtig für das grosse Interesse und die mir erwiesene Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr.R.Knorr danke ich für zahlreiche Diskussionen über Probleme der NMR-Analyse.

Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn H.Huber stellvertretend für seine Mitarbeiter im physikalischen Labor. Frau M.Schwarz und Herrn H.Schulz sei für die Anfertigung der Mikroanalysen gedankt. Frl.H.Baatz schulde ich Dank für fleißige und zuverlässige Mitarbeit.

Ganz besonderen Dank schulde ich Frl.L.Steinmayer, die sehr viel Zeit darauf verwendete, mich bei der Ausgestaltung der Arbeit tatkräftig zu unterstützen.

Auch meiner lieben Frau danke ich für ihre Unterstützung während der Durchführung und besonders bei der Abfassung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt sei auch meinen Kollegen im Arbeitskreis für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft gedankt.



## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                 | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung und Problemstellung .....                                         | 1     |
| A. Valenztautomerie in der Cyclooctatetraen-Reihe .                             | 2     |
| B. Umlagerung der Halogen-cyclooctatetraen-Derivate                             | 3     |
| C. Umlagerung von formalen Derivaten des<br>Cycloocta-1,3,5-triens .....        | 5     |
| II. Darstellung und Cycloaddition einiger<br>Cyclooctatetraen-Derivate .....    | 7     |
| A. Darstellung .....                                                            | 7     |
| 1. Fluor-cyclooctatetraen .....                                                 | 7     |
| 2. Jod-cyclooctatetraen .....                                                   | 9     |
| 3. Cyan-cyclooctatetraen .....                                                  | 11    |
| B. Einige Cycloadditionen von Dienophilen .....                                 | 13    |
| 1. Tetracyanäthylen .....                                                       | 13    |
| 2. Azodicarbonsäure-N-phenylimid und Cycloocta-<br>tetraen .....                | 16    |
| a. Das bicyclische und das tricyclische Addukt                                  | 16    |
| b. Temperaturabhängigkeit und Mechanismen der<br>Adduktbildung .....            | 19    |
| 3. Azodicarbonsäure-N-phenylimid und substitu-<br>ierte Cyclooctatetraene ..... | 23    |
| a. Jod-cyclooctatetraen .....                                                   | 23    |
| b. Brom-cyclooctatetraen .....                                                  | 32    |
| c. Fluor-cyclooctatetraen .....                                                 | 33    |
| d. Cyan-cyclooctatetraen .....                                                  | 35    |

|                                                                                                                        | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4. Addukte des Azodicarbonsäure-N-methylimids .....                                                                    | 40    |
| a. Cyclooctatetraen .....                                                                                              | 40    |
| b. Jod-cyclooctatetraen .....                                                                                          | 42    |
| c. Brom-cyclooctatetraen .....                                                                                         | 46    |
| d. Fluor-cyclooctatetraen .....                                                                                        | 50    |
| 5. Vergleich der NMR-Spektren der Cycloaddukte von<br>Cyclooctatetraen-Derivaten und Azodicarbonsäure-<br>imiden ..... | 50    |
| 6. Die Ausbeuten der Cycloaddukte von monosubstitu-<br>ierten Cyclooctatetraenen mit cyclischen Azo-<br>körpern .....  | 55    |
| III. Zur Umlagerung der Halogen-cyclooctatetraene in                                                                   |       |
| $\beta$ -Halogenstyrole .....                                                                                          | 57    |
| A. Präparatives ....                                                                                                   | 57    |
| 1. Das Umlagerungsprodukt des Jod-cyclooctatetraens                                                                    | 57    |
| 2. Versuche zur Umlagerung von Fluor- und Cyan-<br>cyclooctatetraen .....                                              | 57    |
| B. Kinetik der Umlagerung von Brom-cyclooctatetraen<br>und Jod-cyclooctatetraen in Halogenstyrol .....                 | 58    |
| 1. NMR-Analyse .....                                                                                                   | 59    |
| a. Methodik .....                                                                                                      | 59    |
| b. Aktivierungsparameter .....                                                                                         | 60    |
| 2. IR-Analyse .....                                                                                                    | 62    |
| a. Methodik .....                                                                                                      | 62    |
| b. Lösungsmittelabhängigkeit .....                                                                                     | 65    |
| c. Aktivierungsparameter .....                                                                                         | 66    |
| C. Zum Mechanismus der Umlagerung des Jod-cycloocta-<br>tetraens .....                                                 | 70    |

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| D. Kinetischer Vergleich von Chlor-, Brom- und Jod-cyclooctatetraen .....                             | 74  |
| IV. Untersuchungen zur Stereospezifität der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens .....               | 75  |
| V. Eine neue Isomerisierung des Brom-cyclooctatetraens .....                                          | 76  |
| A. Die Reaktion mit Bromwasserstoff in Eisessig und ihre Produkte .....                               | 76  |
| B. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der konkurrierenden Reaktionswege .....                 | 79  |
| C. Diskussion des Mechanismus .....                                                                   | 80  |
| VI. Die Isomerisierung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-triens zu $\alpha$ -Bromäthylbenzol .....           | 86  |
| A. Zur Darstellung des Brom-cyclooctatriens ....                                                      | 86  |
| B. Literaturbefunde und mutmaßlicher Mechanismus                                                      | 90  |
| C. Lösungsmittelabhängigkeit und Methanolyse ...                                                      | 94  |
| D. Nachweis des 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-triens als Zwischenstufe .....                          | 96  |
| 1. Isolierung .....                                                                                   | 96  |
| 2. Weiterreaktion zu Benzol-Derivaten .....                                                           | 99  |
| 3. Das Tetracyanäthylen-Addukt des 7-Brommethyl-cycloheptatriens und seine unabhängige Synthese ..... | 99  |
| E. Kinetische Befunde .....                                                                           | 104 |
| 1. Überführung des 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-triens in Derivate des Benzols .....                 | 104 |

|                                                         | Seite |
|---------------------------------------------------------|-------|
| a. Methodisches .....                                   | 104   |
| b. Lösungsmittelabhängigkeit .....                      | 106   |
| c. Katalyse .....                                       | 107   |
| 2. Die Kinetik der Umlagerung des 7-Brom-               |       |
| cycloocta-1,3,5-triens .....                            | 108   |
| a. Die Umsatzkurven des Folgesystems un-                |       |
| ter Variation des Lösungsmittels .....                  | 108   |
| b. Säurekatalyse .....                                  | 113   |
| F. Isomerisierung des 7-Brom-8-deuterio-cyclo-          |       |
| octa-1,3,5-triens .....                                 | 113   |
| VII. Die Ringkontraktion des 7,8-Dichlor-cycloocta-     |       |
| 1,3,5-triens bei der Methanolyse .....                  | 115   |
| A. Die Methanolyse des REPPE-Dichlorids .....           | 115   |
| B. Die Reaktion in Gegenwart von Base .....             | 116   |
| C. Die Umlagerung in saurem Medium .....                | 118   |
| D. Kinetik der Methanolyse des <u>cis</u> -7,8-Dichlor- |       |
| cycloocta-1,3,5-triens .....                            | 121   |
| 1. Methodisches .....                                   | 121   |
| 2. Aktivierungsparameter .....                          | 123   |

## EXPERIMENTELLER TEIL

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| VIII. Allgemeines .....          | 125 |
| A. Physikalische Messungen ..... | 125 |
| B. Lösungsmittel .....           | 126 |
| C. Schichtchromatographie .....  | 126 |

|                                                                                               | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| IX. Darstellung von Cyclooctatetraen-Derivaten .....                                          | 127   |
| A. Fluor-cyclooctatetraen .....                                                               | 127   |
| B. Jod-cyclooctatetraen .....                                                                 | 130   |
| C. Cyan-cyclooctatetraen .....                                                                | 131   |
| X. Cycloadditionen mit Dienophilen .....                                                      | 133   |
| A. Tetracyanäthylen .....                                                                     | 133   |
| B. Azodicarbonsäure-N-phenylimid .....                                                        | 133   |
| 1. Cyclooctatetraen .....                                                                     | 133   |
| a. Das bicyclische und das tricyclische<br>Addukt .....                                       | 133   |
| b. Temperaturabhängigkeit der Bildung von<br><u>36</u> und <u>37</u> .....                    | 135   |
| 2. Substituierte Cyclooctatetraene .....                                                      | 136   |
| C. Azodicarbonsäure-N-methylimid .....                                                        | 143   |
| 1. Cyclooctatetraen .....                                                                     | 143   |
| 2. Substituierte Cyclooctatetraene .....                                                      | 143   |
| XI. Isomerisierung des Jod-cyclooctatetraens zum<br><u>trans</u> - $\beta$ -Jodstyrol .....   | 148   |
| A. Präparatives .....                                                                         | 148   |
| B. Kinetik mit NMR-Analyse .....                                                              | 150   |
| 1. Methodisches .....                                                                         | 150   |
| 2. Aktivierungsparameter .....                                                                | 152   |
| C. Kinetik mit IR-Analyse .....                                                               | 163   |
| 1. Methodisches .....                                                                         | 153   |
| 2. Aktivierungsparameter und Lösungsmittel-<br>abhängigkeit .....                             | 156   |
| XII. Untersuchungen zur Stereospezifität der Umlage-<br>rung des Brom-cyclooctatetraens ..... | 159   |

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| XIII. Isomerisierung von Brom-cyclooctatetraen zu |     |
| 7-Brom-benzocyclobuten .....                      | 164 |
| A. Produktisolierung und konstitutionelle         |     |
| Sicherung .....                                   | 164 |
| B. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit     |     |
| der konkurrierenden Reaktionswege .....           | 170 |
| XIV. Isomerisierung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-   |     |
| triens zu $\alpha$ -Bromäthylbenzol .....         | 172 |
| A. Bruttoreaktion in verschiedenen Lösungs-       |     |
| mitteln .....                                     | 172 |
| B. Umlagerung des 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-    |     |
| 1,3,5-triens .....                                | 174 |
| 1. Darstellung von 7-Brom-8-deuterio-cyclo-       |     |
| octa-1,3,5-triens und 8-Deuterio-homotro-         |     |
| pylium-bromid .....                               | 174 |
| 2. Umlagerung .....                               | 176 |
| C. 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien .....      | 176 |
| 1. Isolierung bei der Umlagerung des 7-Brom-      |     |
| cycloocta-1,3,5-triens .....                      | 176 |
| 2. Addukt des Tetracyanäthylens .....             | 177 |
| 3. Versuche zur unabhängigen Darstellung von      |     |
| 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien .....         | 178 |
| a. Aus 7-Hydroxymethyl-cyclohepta-1,3,5-          |     |
| trien .....                                       | 178 |
| b. Aus Cyclohepta-1,3,5-trien-7-yl-methyl-        |     |
| toluolsulfonat .....                              | 179 |
| c. Aus Cyclohepta-1,3,5-trienyl-(7)-me-           |     |
| thyl-methansulfonat .....                         | 180 |

|                                                             | Seite |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| 4. Unabhängige Synthese des Addukts <u>87</u> .....         | 181   |
| 5. Weiterreaktion zu Benzol-Derivaten .....                 | 183   |
| D. 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien .....                    | 184   |
| E. Zum Auftreten des Styrols als Zwischenstufe .            | 185   |
| F. Die Geschwindigkeit der Umlagerung .....                 | 186   |
| 1. Brommethyl-cycloheptatrien als Ausgangs-                 |       |
| material .....                                              | 186   |
| a. Lösungsmittelabhängigkeit .....                          | 186   |
| b. Katalyse .....                                           | 188   |
| 2. Kinetik des Folgesystems von Brom-cyclo-                 |       |
| octatrien aus gemessen .....                                | 188   |
| a. Methodisches .....                                       | 188   |
| b. Umsatzkurven in verschiedenen Lösungs-                   |       |
| mitteln .....                                               | 190   |
| c. Katalyse .....                                           | 191   |
| XV. Methanolyse des <u>cis</u> -7,8-Dichlorcycloocta-1,3,5- |       |
| triens .....                                                | 192   |
| A. Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethyl-           |       |
| acetal .....                                                | 192   |
| 1. Aus <u>94</u> mit Natriummethylat .....                  | 192   |
| 2. Aus <u>94</u> mit Kaliumcarbonat .....                   | 193   |
| 3. Aus <u>94</u> mit Dinatriumphosphat .....                | 193   |
| 4. Reaktion von <u>94</u> mit 1,8-Diaza-bicyclo-            |       |
| [5.4.0 <sup>1.7</sup> ]undec-7-en .....                     | 194   |
| B. Phenylacetaldehyd-dimethylacetal .....                   | 195   |
| 1. Aus 7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-trien ....               | 195   |

|                                                                      | Seite |
|----------------------------------------------------------------------|-------|
| 2. Aus Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-<br>dimethylacetal ..... | 195   |
| 3. Zum Nachweis des $\beta$ -Methoxystyrols .....                    | 196   |
| C. Kinetische Untersuchungen .....                                   | 197   |
| 1. Methodik .....                                                    | 197   |
| Zusammenfassung .....                                                | 202   |
| Literaturverzeichnis .....                                           | 205   |

## I. Einleitung und Problemstellung

Im Cyclooctatetraen (1) liegt ein Kohlenwasserstoff mit cyclischer Konjugation vor, dessen  $\pi$ -Elektronenzahl nicht der HÜCKEL-Regel für aromatische Systeme gehorcht. Ein planares Cyclooctatetraen sollte sogar antiaromatisch sein, einem Verlust an Bindungsenergie entsprechend. Der vierfach ungesättigte Kohlenwasserstoff vermeidet dies ebenso wie die Spannung eines ebenen 8-gliedrigen Ringes mit dem Aufsuchen einer relativ starren Wannenform. Die Elektronenbeugung verrät lokalisierte Doppel- und Einfachbindungen mit normalen Bindungslängen (1). Die chemische Verschiebung ist die eines Vinylprotons.



1

Die Wannenform ist mit dem Verlust der Doppelbindungs-Konjugation verbunden; die Doppelbindungen befinden sich hier im Zustand sterischer Mesomeriebehinderung. Auch thermochemische Messungen (Hydrierungswärme) bezeugen die Abwesenheit einer nennenswerten Konjugationsenergie. Aus je acht C- und H-Atomen kann man energetisch attraktivere Moleküle aufbauen als Cyclooctatetraen. Zahlreiche Reaktionen des Cyclooctatetraens sind daher mit einer Änderung des Kohlenstoffskeletts unter Bildung thermodynamisch günstigerer Strukturen verbunden.

## A. Valenztautomerie in der Cyclooctatetraen-Reihe

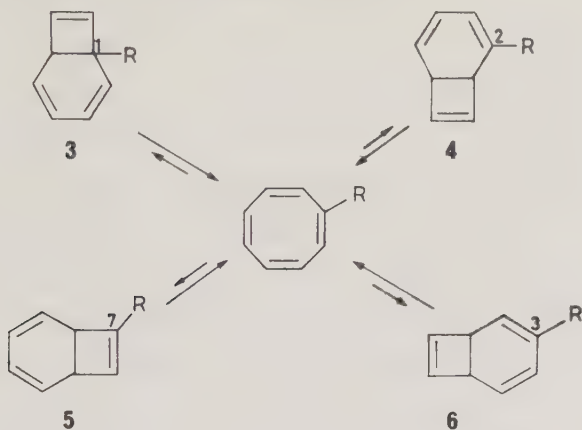
Thermisch oder photochemisch ausgelöste molekulare Umlagerungen, bei denen ohne Wanderung von Atomen oder Atomgruppen  $\pi$ - in  $\sigma$ -Bindungen und umgekehrt umgewandelt werden, nennt man Valenzisomerisierungen (2). Ist ein Gleichgewicht der beiden Valenzisomeren nachweisbar, so spricht man von Valenztautomeren (3). Mechanistisch betrachtet stellen viele dieser Umlagerungen einstufige pericyclische Reaktionen dar, für welche die von WOODWARD und HOFFMANN aufgestellten Regeln für die Erhaltung der Orbitalsymmetrie gelten (4,5).

HUISGEN und MIETZSCH wiesen durch kinetische Messungen eine Valenztautomerie des Cyclooctatetraens (1) mit Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2,4,7) (2) nach (6). Es handelt sich um eine intraannulare elektrocyclische Reaktion, bei der ein Hexatrien- in ein Cyclohexadien-System übergeht. Der disrotatorische Ablauf ist der orbitalsymmetrie-erlaubte und auch von der Geometrie des Ringsystems erzwungene. Die a priori ebenfalls denkbare Cyclisierung des in 1 incorporierten Butadien-Systems zum Cyclobuten-Derivat müßte zu einem 2 entsprechenden, trans-verknüpften bicyclischen System führen.



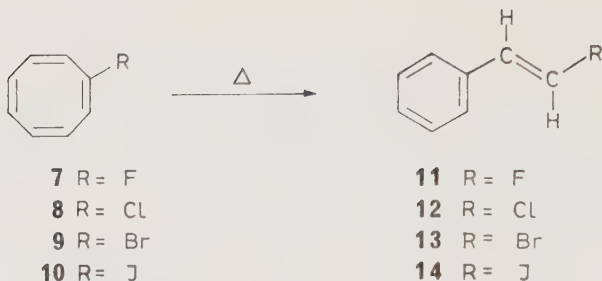
In der Reihe der monosubstituierten Cyclooctatetraene kann die Valenztautomerisierung zu den vier isomeren Bicyclooctatrien-Derivaten 3 - 6 führen. Beim Abfangen des quasi-

planaren Diensystems der Bicyclen (R = Phenyl, Äthyl, Chlor, Brom, Acetoxy, Methoxy) durch Diels-Alder-Reaktion mit hoch-aktiven Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen und cyclischen Azodienophilen gelang es HUISGEN et al., die Isomeren 3 und 5 nachzuweisen (6-10).

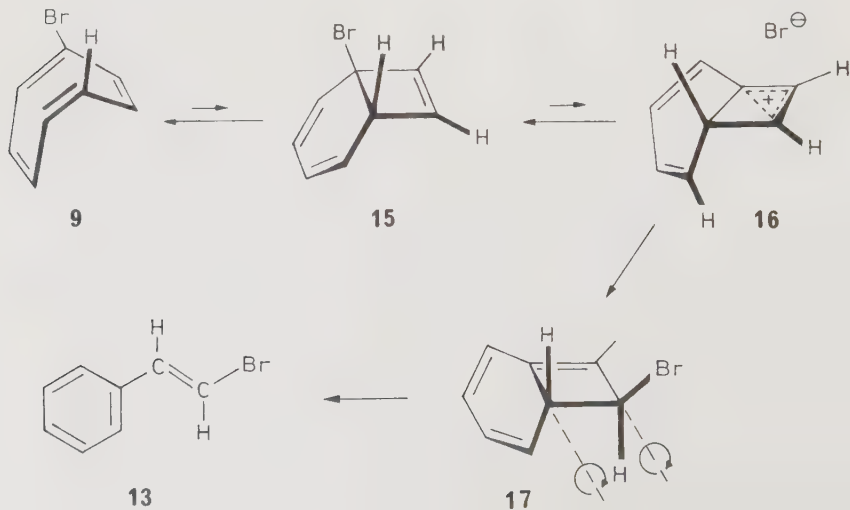


## B. Umlagerung der Halogen-cyclooctatetraen-Derivate

1952 fanden COPE und BURG, daß sich Chlor- und Brom-cyclooctatetraen thermisch leicht in Styrol-Abkömmlinge überführen lassen (11). Das Chlor-cyclooctatetraen (8) lagert sich bei 200°C in das  $\beta$ -Chlorstyrol um, dem HECHTL die trans-Konfiguration (12) zuordnete (12). Brom-cyclooctatetraen (9) hingegen bildet bereits bei ca. 100°C reines trans- $\beta$ -Bromstyrol (13), dessen Struktur GREAM sicherstellte (13).



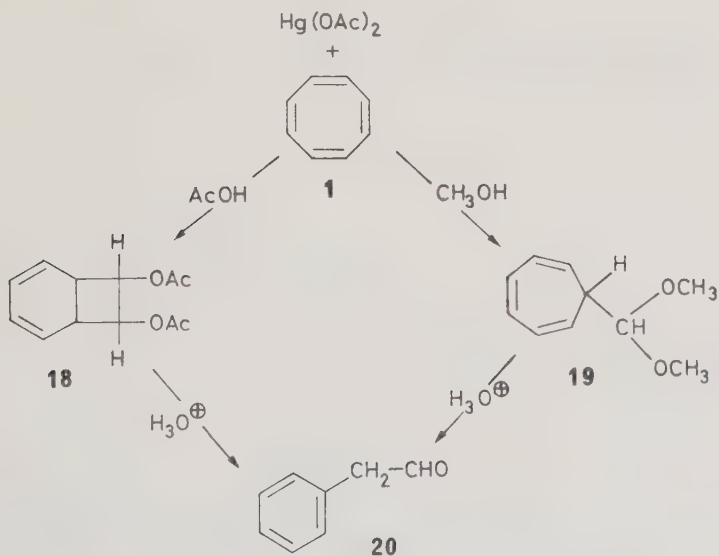
HUISGEN und KONZ zeigten, daß bei der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (9) das bicyclische Tautomere 15 und anschließend das Homocyclopropenium-Ionenpaar 16 durchlaufen wird. Dieses wird unter 1,3-Bromid-Wanderung in 8-Brom-bicyclo[4.2.0]octatrien-(2,4,6) (17) übergeführt. 17 geht seinerseits unter conrotatorischer Ringöffnung stereospezifisch in trans- $\beta$ -Bromstyrol über (14,15). Ein analoger Mechanismus liegt der Umlagerung des Chlor-cyclooctatetraens zugrunde. In der vorliegenden Arbeit wird Gemeinsames und Unterscheidendes der Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) untersucht.



# C. Umlagerung von formalen Derivaten des Cycloocta-1,3,5-triens

Additionen von HX an eine der Doppelbindungen des Cyclooctatetraens führen zu isolierbaren oder als Zwischenstufe vermuteten Derivaten des Cycloocta-1,3,5-triens.

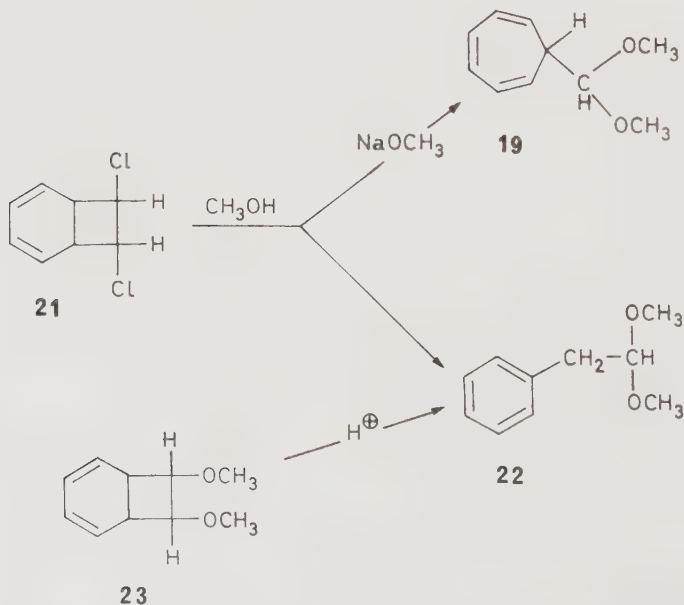
COPE, NELSON und SMITH fanden, daß die Umsetzung von Cyclooctatetraen (1) mit Quecksilberacetat je nach Lösungsmittel verschiedene Produkte ergab (16).



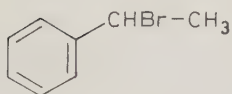
In Essigsäure erhielten sie bei 70 - 80°C in 72-proz. Ausbeute 7,8-Diacetoxy-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (18); dieses kann als Valenztautomer eines Cyclooctatriens betrachtet werden. In Methanol jedoch ergab die Reaktion bei 64°C in 88-proz. Ausbeute Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carboxaldehyd-dimethylacetal (19). In Wasser erhielten sie 19%

Phenylacetaldehyd (20). Diese Produkte leiten sich alle von der Oxidationsstufe des Cyclooctatriens ab. Durch wässrige Säuren werden sowohl 18 als auch 19 in 20 umgewandelt.

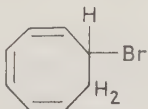
Bei der Methanolyse des REPPE'schen Cyclooctatetraendichlorids (21) erhielt man je nach den Reaktionsbedingungen Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carboxaldehyd-dimethylacetal (19) oder Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (22) (16,17). Bei der Behandlung von 7,8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]octa-2,4-dien (23) mit Säuren in Methanol isolierte MEISTER ebenfalls 22 (18).



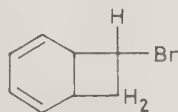
Setzte man 1 mit Bromwasserstoff in Eisessig um, so erhielt man nicht das erwartete Additionsprodukt 25, oder sein Valenzisomeres 26, sondern das aromatische Produkt 24 (17,19). Der Mechanismus dieser Umlagerung soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.



**24**



**25**



**26**

## II. Darstellung und Cycloadditionen einiger Cyclooctatetraen-Derivate

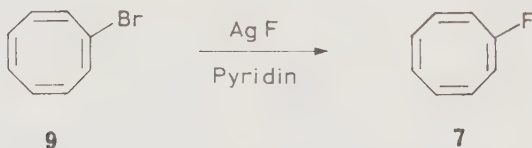
### A. Darstellung

#### 1. Fluor-cyclooctatetraen

Seidem HUISGEN und Mitarbeiter das Brom-cyclooctatetraen (9) im "Eintopfverfahren" leicht zugänglich machten (20), diente es als Ausgangsmaterial für zahlreiche monosubstituierte Cyclooctatetraen-Derivate (21,22).

SCHRÖDER et al. beobachteten die Bildung von Fluor-cyclooctatetraen (7) aus dem Brom-Derivat 9 mit Silberfluorid in Pyridin. Ich variierte die Bedingungen und fand die 6-tägige Umsetzung des Brom-cyclooctatetraens bei Raumtemperatur mit in Pyridin suspendiertem, frisch dargestelltem Silberfluorid optimal. Fluor-cyclooctatetraen (7) wurde in 67-proz. Ausbeute isoliert (23); es war gaschromatographisch und analysenrein erhältlich. Das NMR- und IR-Spek-

trum stimmt mit den Angaben von GWYNN, WHITESIDES und ROBERTS (24) überein, die erstmalig aus Cyclooctatetraenyl-lithium und Perchlorylfluorid bei  $-75^{\circ}\text{C}$  7 in 10-proz. Ausbeute gewannen. Kommerzielles Silberfluorid (25) ergab nach 10-tägigem Rühren bei Raumtemperatur nur 50 % 7.



Der Halogen-Austausch an 9 ist bemerkenswert rasch; unter den Reaktionsbedingungen wird Bromstyrol nicht verändert. Es liegt nahe, das Kation 16 als Zwischenstufe für den Halogenaustausch anzunehmen. Dem stehen jedoch kinetische Befunde entgegen. Während man für den Halogen-Austausch eine Halbwertszeit von weniger als 6 Tagen findet, errechnet sich für die Valenzisomerisierung  $\underline{9} \rightleftharpoons \underline{15}$  aus den EYRING-Parametern eine Halbreaktionszeit von 31 Tagen bei  $20^{\circ}\text{C}$  (22).

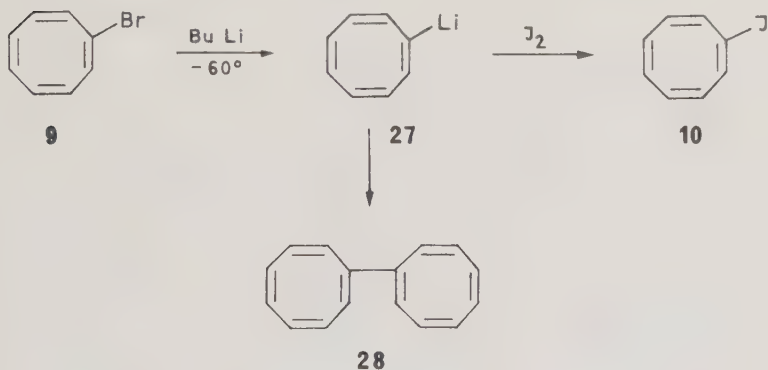
Es verbleiben somit zwei mögliche Reaktionswege: Entweder findet an 9 direkte Vinylsubstitution durch Silberfluorid statt oder es wird unter der aktiven Mitwirkung des Silberions unmittelbar 16 aus 9 gebildet.

Gegen das Auftreten des bicyclischen Kations 16 spricht allerdings die Tatsache, daß im Produkt kein  $\beta$ -Fluorstyrol (11) gefunden wird. Das Fluorid-ion sollte wie das Bromid-ion oder Methanol im Kation 16 nebeneinander

in Stellung 1 und 7 eintreten. Mir erscheint der Weg über die Vinylsubstitution im Monocyclooctatetraen 9 wahrscheinlicher.

## 2. Jod-cyclooctatetraen

Setzte man das aus Brom-cyclooctatetraen (9) und n-Butyl-lithium bei tiefer Temperatur erhältliche Cyclooctatetraenyl-lithium (27) mit Jod um, so erhielt man in 50-proz. Ausbeute das bislang noch unbekannte Jod-cyclooctatetraen (10). Dabei mußte man die ätherische, auf



-75°C gekühlte Lösung des Cyclooctatetraenyl-lithiums der siedenden Lösung von Jod in Äther zutropfen. Ließ man hingegen die ätherische Jodlösung in die gekühlte Lösung von 27 langsam einfließen, gelangte man zum Bi-cyclooctatetraenyl (28) als Hauptprodukt (58 %), welches vermutlich aus 27 und 10 in einer Reaktion vom WURTZ-Typ hervorgeht.

Das NMR-Spektrum des Jod-cyclooctatetraens zeigt ein für monosubstituierte Cyclooctatetraene typisches breites Singulett bei  $\tau$  4.20 mit Nebenbanden bei 3.68, 4.32, 4.36 und 4.61 (Abb.1). Im IR-Spektrum treten bei 3005/cm die olefinischen C-H-Valenzschwingungen und bei 1610/cm eine Schwingung, die in den Bereich der nichtkonjugierten C=C-Doppelbindungen fällt, auf.

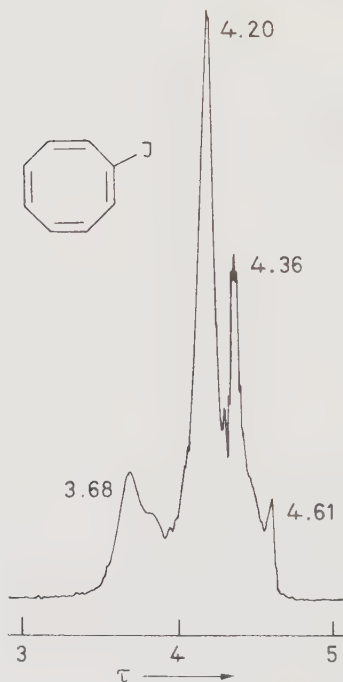
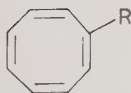


Abb. 1  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Jod-cyclooctatetraens (10) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

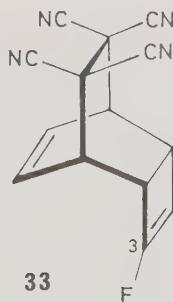
### 3. Cyan-cyclooctatetraen

1972 beschrieben SHECHTER und Mitarbeiter (26) erstmals das Cyan-cyclooctatetraen (32). Sie gingen dabei vom Dilithiumsalz des Cyclooctatetraen-dianions aus, welches aus Cyclooctatetraen und Lithium gewonnen wird. Umsetzung des Dianions mit Dimethyl-carbamidsäurechlorid ergab nach Hydrolyse mit Schwefelsäure in 57-proz. Ausbeute Bicyclo-[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on, welches mit Hydroxylamin 79 % des entsprechenden Oxims bildete. Die Reaktion dieses Ketoxims mit Toluolsulfochlorid in Pyridin ergab unter BECKMANN-Fragmentierung Cyan-cyclooctatetraen (32) zu 57 %.

Kurz darauf beschrieben HARMON und STREITWIESER die Darstellung von 32 aus Brom-cyclooctatetraen und Kalium-hexacyanonickelat(I) in 8-proz. Ausbeute oder zu 25 % aus Cyclooctatetraenyl-lithium (27) und Dicyan bei tiefer Temperatur (21).



|           | R                  |
|-----------|--------------------|
| <b>29</b> | CO <sub>2</sub> H  |
| <b>30</b> | COCl               |
| <b>31</b> | CO-NH <sub>2</sub> |
| <b>32</b> | CN                 |



Unabhängig von den vorgenannten Autoren stellte ich Cyan-cyclooctatetraen (32) aus Cyclooctatetraen-carbonsäure

(29) her. 29 gewinnt man aus 27 und Kohlendioxid (27). Setzte man 29 bei Raumtemperatur mit Thionylchlorid um und trug das Säurechlorid 30 in konz. Ammoniak ein, so erhielt man in 73-proz. Ausbeute Cyclooctatetraen-carbonsäureamid (31). Das NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt bei  $\tau$  4.08 ein breites Singulett für die 7 olefinischen Protonen und ein breites Signal bei 3.15 für die Amidprotonen.

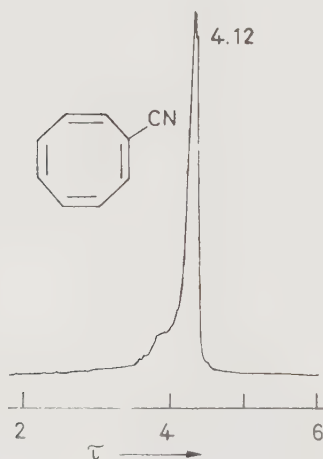


Abb. 2  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cyan-cyclooctatetraens (32) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

Mit Toluolsulfonsäurechlorid ließ sich aus dem Amid 31 in Pyridin leicht Wasser abspalten, wobei das Nitril 32 zu 54 % isoliert wurde. Das NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt wiederum das für die monosubstituierten Cyclooctatetraene charakteristische breite Singulett bei  $\tau$  4.12.

## B. Einige Cycloadditionen von Dienophilen

### 1. Tetracyanäthylen

Aus Fluor-cyclooctatetraen (7) und Dicyanacetylen erhielten SCHRÖDER und Mitarbeiter 1 % eines Addukts, das sich vom Valenzisomeren 3, R = Fluor, ableitete (23). Bei Verwendung des Tetracyanäthylens als Dienophil gelangte ich zu 43 % des Addukts 33, welches sich vom Valenzisomeren 5, R = Fluor, ableitet (23). GREAM und KONZ fanden bei der Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Chlor- und Brom-cyclooctatetraen zu 95 % ebenfalls die Addukte, die sich vom Valenzisomeren 5 ableiten (7).

Die Interpretation des NMR-Spektrums (Abb.3) des Addukts 33 gelang durch Doppelresonanzmessung. Bei  $\tau$  3.44 findet man ein gut aufgelöstes Multiplett für die olefinischen Protonen in 9- und 10-Stellung. Das dem Fluor benachbarte 4-H erscheint bei  $\tau$  4.98 als Dublett mit einer Kopplungskonstanten  $J_{H,F} = 9.0$  Hz. Verglichen mit dem nicht-fluorierten Grundkörper (28) zeigt das 4-H eine Hochfeldverschiebung um 0.96 ppm. Um den gleichen Betrag wird das cis-vic.-H im Fluoräthylen, verglichen mit Äthylen, verschoben (29). 1- und 6-H treten als Multipletts bei  $\tau$  5.8 und 5.9 auf. 1-H wird außer durch 9- und 10-H noch durch 2-H mit  $J_{1,2} = 3.6$  Hz aufgespalten; ebenso findet man für das 6-H zusätzliche Kopplungen zum 5-H ( $J_{5,6} = 3.2$  Hz) und zum 3-F (Long range,  $J_{3,6} = 1.2$  Hz). Das Vierringproton 2-H findet man bei 6.26 als scheinbares Doppeltriplett mit den Kopplungen  $J_{2,5} = 4.2$  Hz,

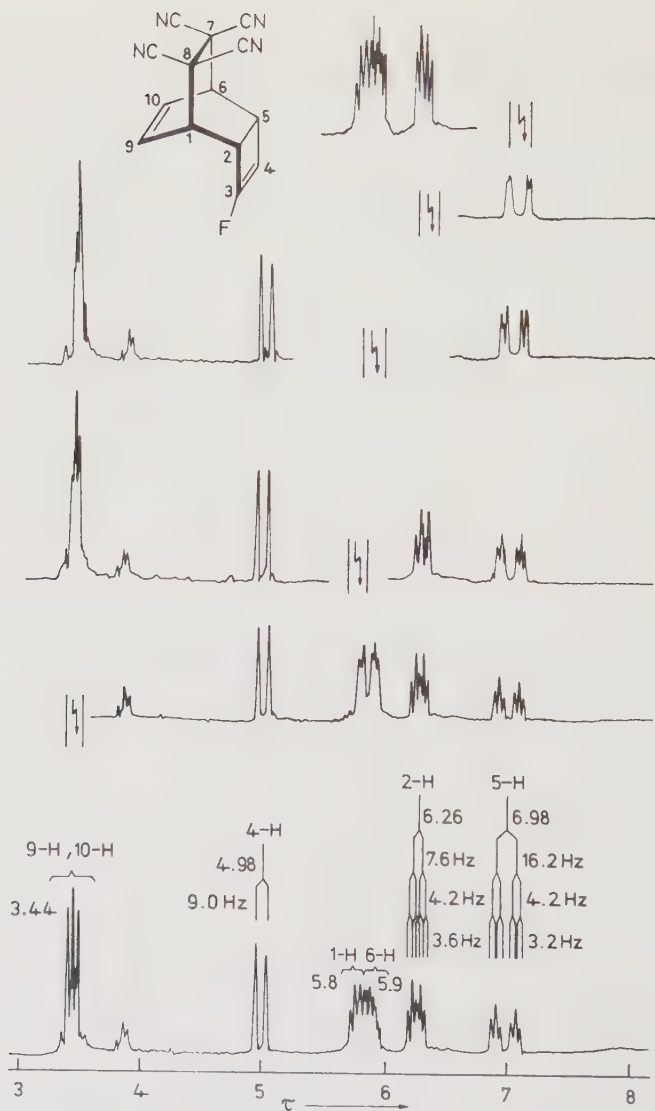


Abb. 3  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-Fluor-7,7,8,8-tetracyanotricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien (33) in  $d_6$ -Aceton bei 100 MHz

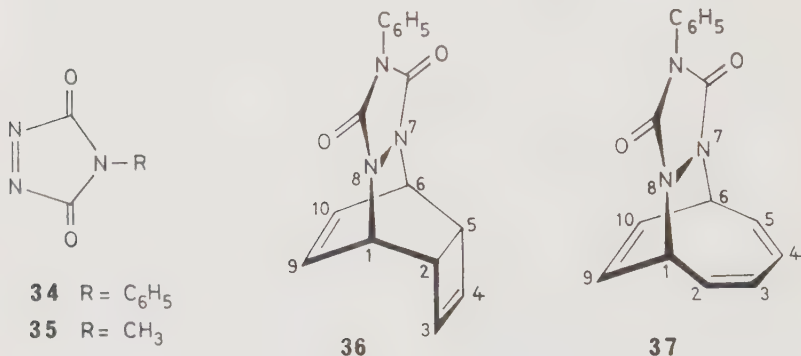
$J_{1,2} = 3.6$  Hz und  $J_{2,3} = 7.6$  Hz. Das Vierringproton 5-H wird durch 3-Fluor, 2-H und 6-H ebenfalls zu einem scheinbaren Doppeltriplett, zentriert um 6.98, aufgespalten ( $J_{3,5} = 16.2$  Hz); bei Einstrahlung in das Signal des 6-H wird das des 5-H zum Doppeldublett vereinfacht. Die Größe der Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  und  $J_{3,5}$  bestimmt die Zuordnung von 2- und 5-H. Bekanntlich treten zwischen den olefinischen und den gesättigten Vierringprotonen nur sehr geringe Kopplungen auf (30); im Cyclobuten wurde die 1,3-Kopplung zu 1.00 Hz und die 1,5-Kopplung zu 0,35 Hz gefunden (86). In unserem Fall sind beachtliche Kopplungen des 3-F mit den gesättigten Protonen in 2- und 5-Stellung nachweisbar. Auffallenderweise ist die vic. Kopplung wesentlich kleiner als die Kopplung quer durch den Ring (31).

Es ist bemerkenswert, daß Tetracyanäthylen nur mit einem der vier möglichen bicyclischen Isomeren des Fluor-cyclooctatetraens abreagiert. Dieses Phänomen tritt bei allen bekannten DIELS-ALDER-Reaktionen des Tetracyanäthylens mit monosubstituierten Cyclooctatetraenen auf. Dafür wurden drei Ursachen diskutiert (8): a. Die Bildung des Tautomeren 5 erfolgt über eine niedrigere Aktivierungsschwelle als die von 3, 4 und 6; b. 5 ist von den isomeren Bicyclooctatrienen thermodynamisch bevorzugt; c. Tetracyanäthylen reagiert mit dem Valenzisomeren 5 rascher als mit den anderen Isomeren. Versuche mit Dienophilen höherer Aktivität lehren, daß die dritte Interpretation zutrifft.

## 2. Azodicarbonsäure-N-phenylimid und Cyclooctatetraen

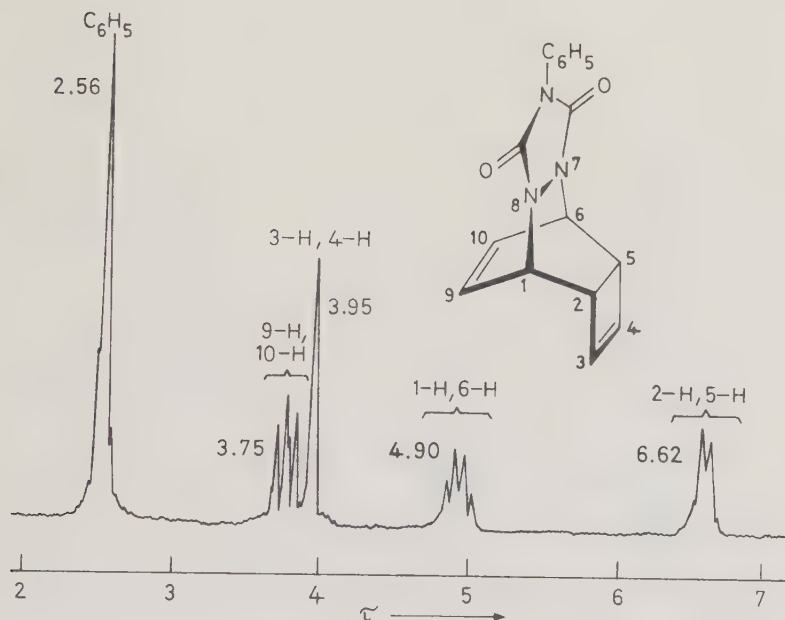
### a. Das bicyclische und das tricyclische Addukt (87)

Setzt man Cyclooctatetraen mit Azodicarbonsäure-N-phenylimid (34) um, so erhält man je nach den Bedingungen zwei verschiedene Addukte. Das "normale" tricyclische DIELS-ALDER-Addukt 36 vom Schmelzpunkt 207-210°C wurde erstmals von COOKSON, GILANI und STEVENS (32) in 27-proz. Ausbeute rein erhalten, als sie die Reaktion in siedendem Dioxan durchführten. Dieses Addukt leitet sich vom Valenzisomeren 2 ab.



Die Struktur 36 geht aus dem NMR-Spektrum (Abb.4) hervor. Die olefinischen Protonen 9- und 10-H treten als AA'-Teil eines AA'-XX'-Systems (scheinbares Triplett) bei  $\tau$  3.75 auf. Die Cyclobutenprotonen 3- und 4-H, die keine sichtbaren Kopplungen zu den gesättigten Nachbarprotonen aufweisen (30, 86), erscheinen als Singulett bei  $\tau$  3.95. Die 1- und 6-ständigen Brückenkopfprotonen geben Anlaß

zu einem Multiplett bei  $\tau$  4.90, während 2-H und 5-H als Dublett bei  $\tau$  6.62 zu finden sind.



**Abb. 4**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7,8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]-deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (**36**) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

1967 fanden EVNIN, MILLER und EVANEGA (33) und KONZ (8) unabhängig voneinander, daß neben **36** ein isomeres Addukt **37** mit dem Schmelzpunkt  $204 - 206^\circ\text{C}$  auftrat, welches sich durch 1,4-Addition direkt vom Monocyclus **1** ableitet.

Das NMR-Spektrum (Abb.5) zeigt die Brückenkopfprotonen 1- und 6-H als schlecht aufgelöstes Multiplett bei  $\tau$  4.91. Die isolierten olefinischen Protonen 9- und 10-H

schränken lassen. Völlig ausschalten ließ sie sich allerdings nicht, besonders bei tiefer Temperatur; die Gesamtausbeuten an 36 und 37 sanken bei abnehmender Temperatur.

Zur Ausbeutebestimmung dienten die NMR-Spektren, wobei das 12-Protonen-Singulett des Tetramethylcyclobutanions als interner Standard herangezogen wurde. Das Dublett der Cyclobutenprotonen bei  $\tau$  6.62 liegt gut isoliert, so daß das Maschinenintegral zur Bestimmung von 36 direkt ausgewertet werden konnte. Das bicyclische Addukt 37 hat im Gemisch keine freistehenden Signale. Zur Gehaltsbestimmung diente daher das beiden Addukten gemeinsame Multipllett der Brückenkopfprotonen (1- und 6-H) bei  $\tau$  4.9, von dessen Fläche die berechnete Fläche der Brückenkopfprotonen von 36 abgezogen wurde.

Diese Gehaltsbestimmung bestätigte die erwartete Temperaturabhängigkeit des Adduktverhältnisses (Tab.1). Während bei 100°C beide Addukte gleich stark vertreten sind, erhält man bei 20°C nur noch das bicyclische Addukt.

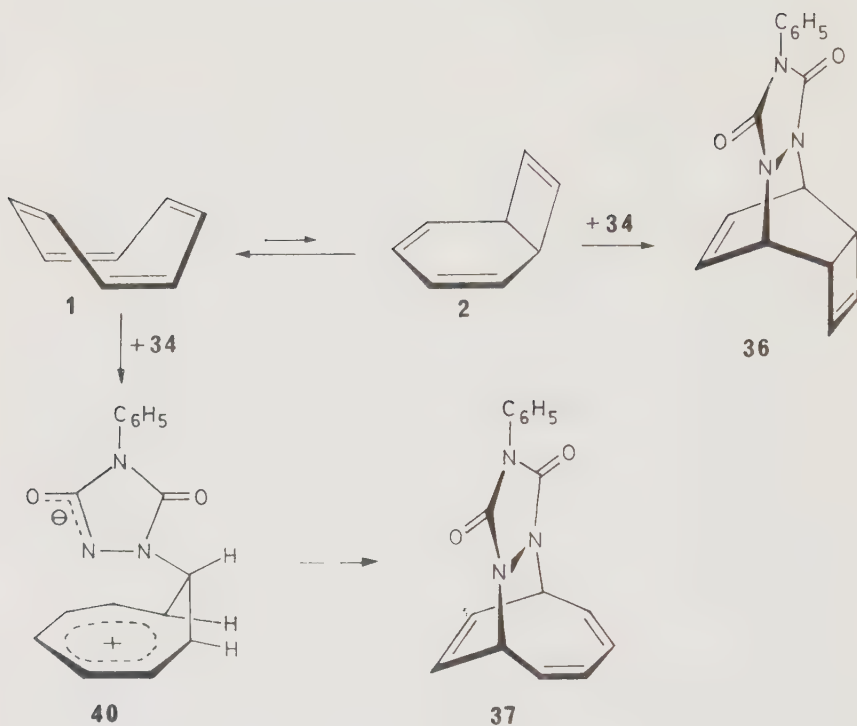
Tab. 1 Ausbeuten der Cycloaddukte 36 und 37 bei der Reaktion von Cyclooctatetraen (1) mit Azodicarbonsäure-N-phenylimid in Dioxan

| Temperatur<br>(°C) | Reaktionszeit | Ausbeute (%) |           | <u>36/37</u> |
|--------------------|---------------|--------------|-----------|--------------|
|                    |               | <u>36</u>    | <u>37</u> |              |
| 100                | 15 min.       | 32           | 31        | 1.03         |
| 60                 | 3 h           | 13           | 41        | 0.32         |
| 40                 | 2 d           | 6            | 37        | 0.16         |
| 20                 | 14 d          | 0            | 37        | 0.00         |

Die dienophile Aktivität des cyclischen Azokörpers 34 ist ungewöhnlich. Die weiter unten beschriebenen Cycloadditionen bestätigen ebenso wie vorausgehende Studien (8), daß sich 34 mit allen in der Lösung vorliegenden Cyclohexadien-Derivaten sehr rasch vereinigt. Mit einem einfachen Trick gelingt es, die Ausbeute am polycyclischen Addukt 36 auf 82 % zu erhöhen. Dem Valenztautomerie-Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  läßt man genügend Zeit zur Einstellung, wenn man der siedenden Lösung überschüssigen Cyclooctatetraens in Cyclohexan sehr langsam das Dienophil zufügte. Zweckmäßig löste man mit rückfließendem Cyclohexan den Azokörper aus der Hülse eines Heißextraktors (35) im Laufe mehrere Tage heraus. Der Azokörper ist auch in warmem Cyclohexan nur wenig löslich, so daß die Stationärkonzentration an 34 im reagierenden System sehr klein blieb.

Das Ansteigen der 36-Ausbeute lehrt, daß die 1,4-Addition energetisch ungünstiger ist und hier unterdrückt wird. Bei den Versuchen der Tab. 1 ist also die Geschwindigkeit der Nachbildung von 2 für die Ausbeute an 36 maßgebend. In den Verhältnissen 36 : 37 in Tab. 1 spiegelt sich also die Konkurrenz der Valenzisomerisierung des Cyclooctatetraens mit der 1,4-Cycloaddition.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Bildung des Addukts 36 über eine Mehrzentren-DIELS-ALDER-Reaktion des Valenztautomeren 2 erfolgt. Nun besitzt aber 34 nicht nur hohe dienophile, sondern auch beachtliche elektrophile Aktivität.



Einer synchronen 4 + 2 Cycloaddition steht die Wannenform von 1 entgegen; selbst wenn die Inversion der Wanne über ein planares Cyclooctatetraen erfolgen sollte, darf man wohl nicht mit dessen Auftreten als Zwischenstufe rechnen. Es liegt somit nahe, daß die Addition von 34 an den Monocyclus 1 durch einen elektrophilen Angriff eingeleitet wird. Das entstehende Homotropylium-Zwitterion 40 wird durch seinen homoaromatischen Charakter gut stabilisiert. Zahlreiche Reaktionen von 1 mit elektrophilen

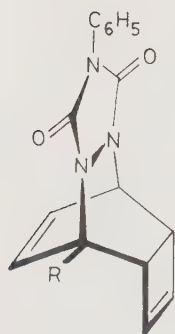
Agentien, beispielsweise die Chlorierung und Bromierung (36), verlaufen nachweislich über Homotropylium-Zwischenstufen. Die intramolekulare Ionen-Rekombination von 40 aus findet an C-3 statt und liefert das Addukt 37. Bekanntlich sind C-1, C-3, C-5 und C-7 des Homotropyliumkations die Zentren positiver Ladung.

Warum wird die Bildung von 36 bei 20°C völlig unterdrückt? EYRING-Parameter von  $\Delta H^\ddagger = 28.1$  und  $\Delta S^\ddagger = +1$  Clausius (34) für den Übergang von 1 in 2 lehren, daß die Valenzisomerisierung bei 20°C sehr langsam ist, nämlich eine Halbreaktionszeit von 2 Jahren beansprucht. Bei 80°C beträgt die Zeit des halben Umsatzes 4 Std.

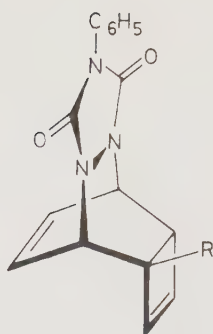
### 3. Azodicarbonsäure-N-phenylimid und substituierte Cyclooctatetraene

#### a. Jod-cyclooctatetraen

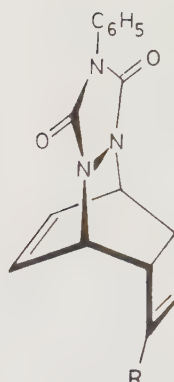
Ließ man Jod-cyclooctatetraen (10) mit 34 in Essigester bei 80°C reagieren, so erhielt man die drei isomeren Addukte 46, 49 und 50, die durch Schichtchromatographie und fraktionierte Kristallisation getrennt wurden. Das Addukt 46 gewann man zu 15 %, 49 zu 3 % und 50 zu 5 % neben 44 % trans- $\beta$ -Jodstyrol (14), dem thermischen Umlagerungsprodukt von 10.



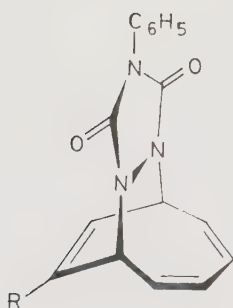
|           | R  |
|-----------|----|
| <b>41</b> | CN |



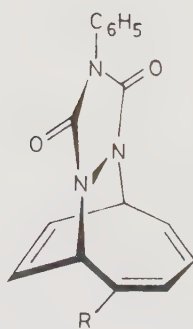
|           | R  |
|-----------|----|
| <b>42</b> | F  |
| <b>43</b> | Br |
| <b>44</b> | CN |



|           | R  |
|-----------|----|
| <b>45</b> | Br |
| <b>46</b> | J  |
| <b>47</b> | CN |



|           | R  |
|-----------|----|
| <b>48</b> | Br |
| <b>49</b> | J  |



|           | R |
|-----------|---|
| <b>50</b> | J |

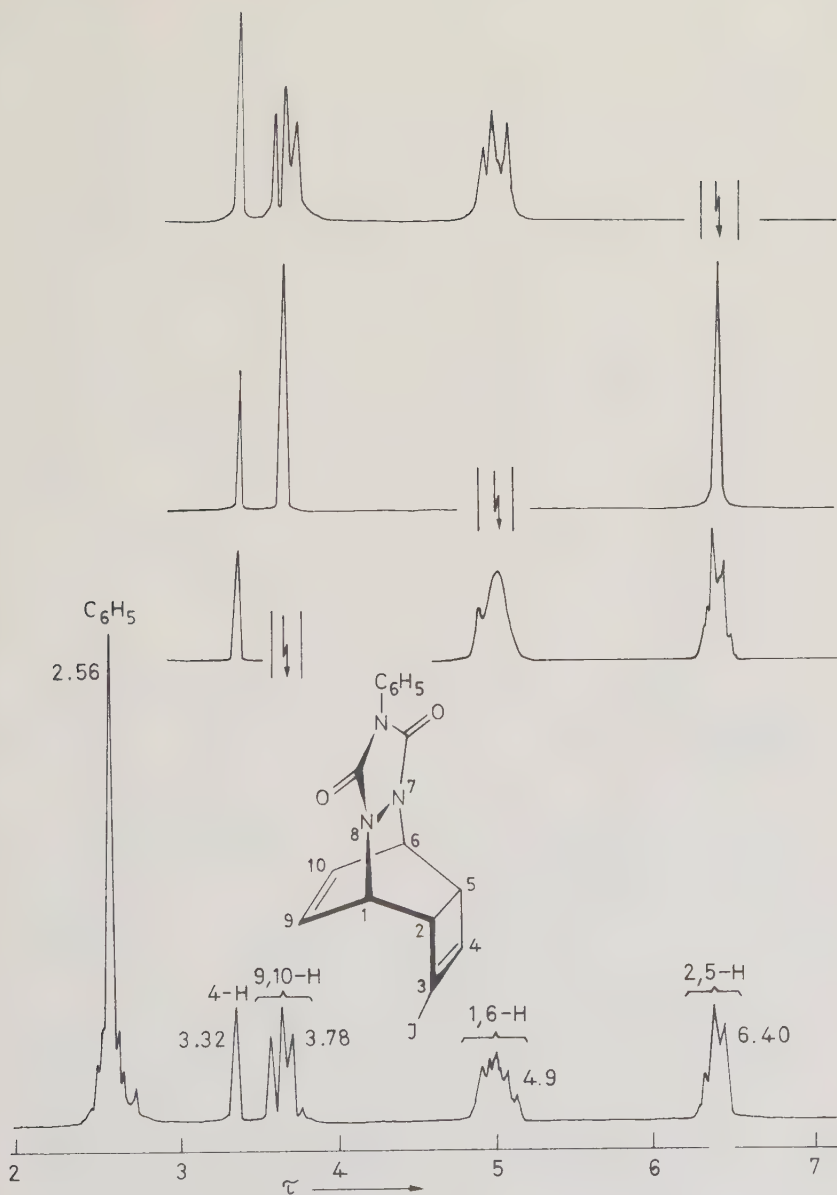
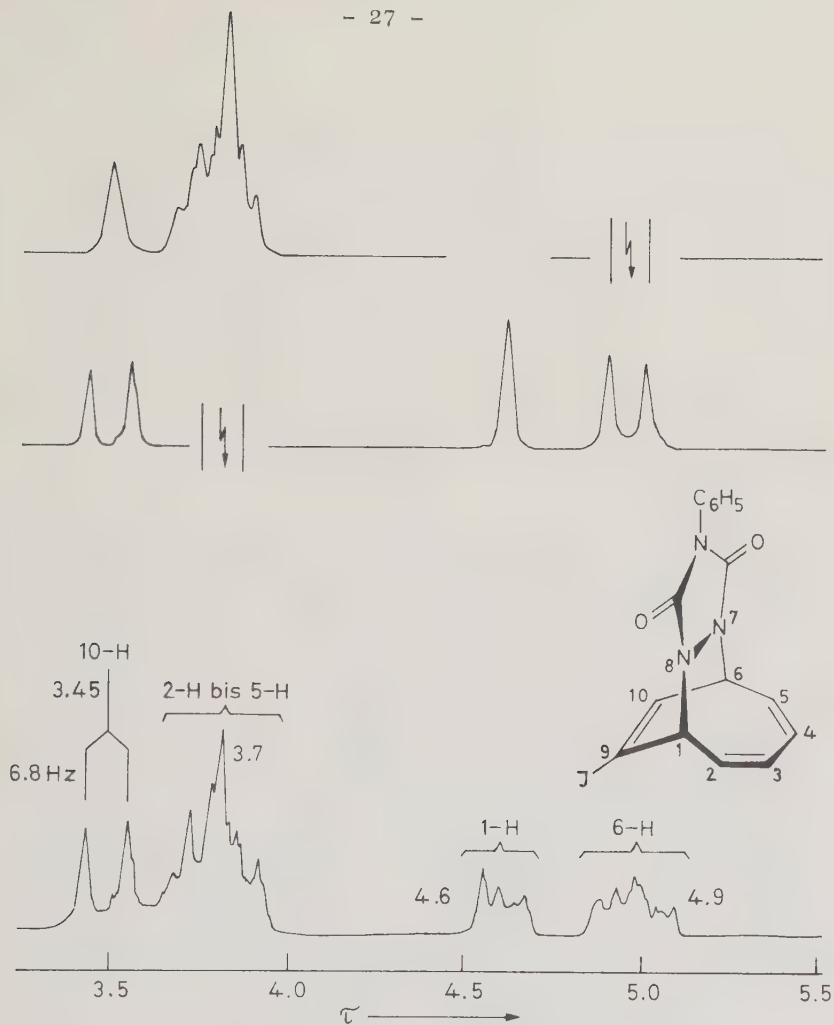


Abb. 6  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Jod-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (**46**) in  $d_6$ -DMSO bei 60 MHz

Das NMR-Spektrum (Abb.6) des Addukts 46 weist mit seinem Multiplett bei  $\tau$  6.40, der Absorption der gesättigten Vierringprotonen, deutlich auf ein Addukt hin, das sich von einem bicyclischen Valenztautomeren ableitet. Einstrahlung in diesen Bereich vereinfacht das komplexe Multiplett bei  $\tau$  4.9, das auf die Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H zurückgeht. Die olefinischen Cyclohexen-Protonen erscheinen als Pseudo-Triplett bei  $\tau$  3.78. Das olefinische Cyclobuten-Proton wird um 0.63 ppm zu tieferem Feld nach  $\tau$  3.32 gegenüber dem jodfreien Grundkörper 36 verschoben; im  $\beta$ -Jod-styrol verschiebt das Jod das cis-vic. Proton um 0.52 ppm zu tieferem Feld. Das Protonenverhältnis von 1:2:2:2 steht im Einklang mit der Struktur.

Die Sicherung der Zuordnung gelang durch Doppelresonanzmessung. Bestrahlt man das "Triplett" des 9- und 10-H bei  $\tau$  3.78, so wird das komplexe Multiplett der Brückenkopfprotonen vereinfacht. Bei Einstrahlung in das Multiplett der Brückenkopfprotonen vereinfacht sich das Signal der olefinischen Protonen in 9- und 10-Stellung zu einem Singulett, was auf die alleinige Kopplung mit den Brückenkopfprotonen hinweist; auch die gesättigten Cyclobutenprotonen, die praktisch nicht mit dem olefinischen Vierringproton koppeln, erscheinen nun als Singulett. Der Einfluß des Jods auf die chemische Verschiebung des 2- und 5-H ist zufällig gleich groß und wirkt sich in einer Tieffeldverschiebung um 0.33 ppm aus. Sättigt man nun den Bereich des 2- und 5-H, so erscheinen die Protonen in 1-, 6-, 9- und 10-Stellung als AA'XX'-Spektrum, was auf die Kopplung der



**Abb. 7**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 9-Jod-7,8-diaza-bicyclo-[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (**49**) in  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  bei 60 MHz

Brückenkopfprotonen mit den olefinischen Protonen hinweist.

Das NMR-Spektrum (Abb.7) des Isomeren **49** weist durch das Fehlen der Vierringprotonen auf ein Addukt des Mono-

cyclus hin. Bei  $\tau 3.45$  steht das Dublett für das dem Jod benachbarte Proton 10-H, das durch das Brückenkopfproton 6-H mit  $J_{6,10} = 6.8$  Hz aufgespalten wird. Es wird durch das cis-vic. Jod um 0.50 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das Multiplett bei  $\tau 3.7$  geht auf die olefinischen Achtringprotonen 2- bis 5-H zurück. Das dem Jod benachbarte Brückenkopfproton 1-H wird als komplexes Multiplett gegen 4.6 gefunden. Das Brückenkopfproton 6-H tritt bei 4.9 ebenfalls als komplexes Multiplett in Erscheinung.

Auch hier stützte die Doppelresonanzmessung die Zuordnung. Strahlt man in das Signal des Brückenkopfprotons 6-H ein, so fällt das Dublett bei  $\tau 3.45$  zu einem Singulett zusammen. Das bedeutet, daß das dem Jod benachbarte Proton 10-H nur mit 6-H koppelt; eine eventuelle Allylkopplung mit 1-H wird nicht aufgelöst. Bestrahlt man nun die olefinischen Protonen 2- bis 5-H um  $\tau 3.7$ , so ändert sich das Dublett für 10-H nicht, aber das Multiplett für 1-H fällt zu einem Singulett bei  $\tau 4.58$  zusammen und das Multiplett für 6-H geht in ein Dublett mit  $J_{6,10} = 6.8$  Hz über; 10- und 6-H bilden also ein AX-System.

Im NMR-Spektrum (Abb.8) des Isomeren 50 fehlen ebenfalls die Signale der Vierringprotonen; auch hier liegt somit ein formales 2 + 4-Addukt des Monocyclus vor. Bei  $\tau 3.05$  findet man das Doppeltriplett des dem Jod benachbarten 3-H mit den Kopplungskonstanten  $J_{3,4} = 8.6$  Hz und  $J_{1,3} = J_{3,5} = 1.0$  Hz; verglichen mit 37, wird es durch das Jod um 0.78 ppm zu tieferem Feld verschoben. Im tri-

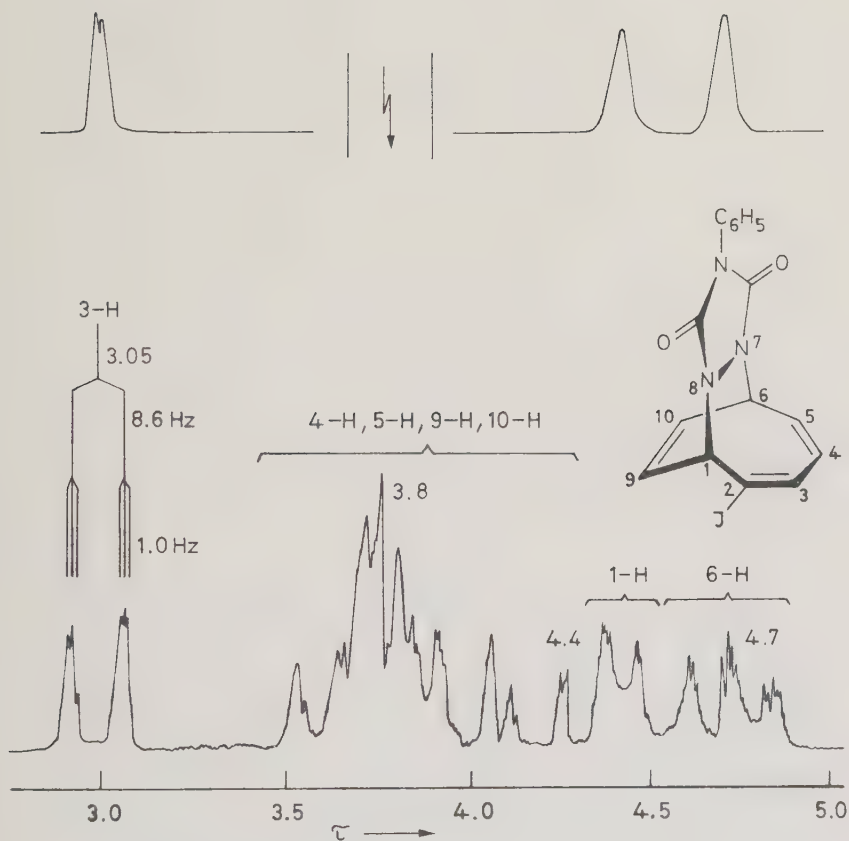


Abb. 8  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Jod-7,8-diaza-bicyclo-[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (**50**) in  $d_6$ -DMSO bei 60 MHz

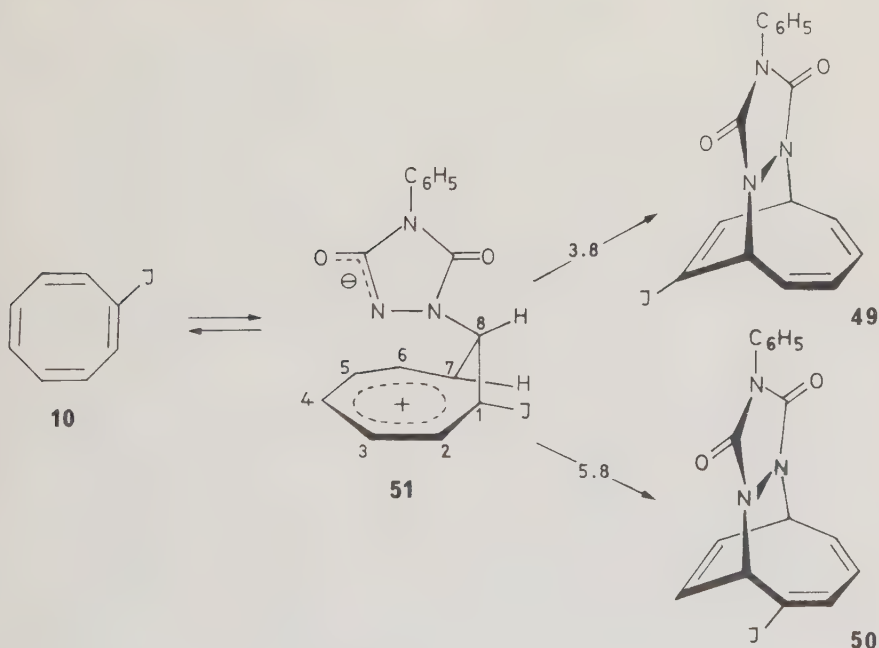
cyclischen Addukt **46** und im Isomeren **49** beträgt der Einfluß des Jods auf das benachbarte olefinische Proton 0.63 bzw. 0.50 ppm, liegt also in gleicher Größenordnung. Bei  $\tau$  3.5 - 4.3 findet man das Multiplett für die olefi-

nischen Protonen 4-H, 5-H, 9-H und 10-H. Das dem Jod benachbarte Brückenkopfproton 1-H erscheint als Dublett mit einer Aufspaltung von 4.6 Hz bei  $\tau$  4.4 . 6-H gibt Anlaß zu einem Multiplett zentriert um  $\tau$  4.7 .

Bestrahlt man den Bereich von 4-H, 5-H, 9-H und 10-H bei  $\tau$  3.5 - 4.3 , so vereinfachen sich alle übrigen Signale zu drei (relativ breiten) Singulett, was darauf hindeutet, daß die 1-, 3- und 6-ständigen Protonen nur mit den olefinischen Protonen koppeln; dies ist nur mit der Nachbarschaft des Jods mit einem der Brückenkopfprotonen vereinbar. Die schlechte Auflösung des Spektrums erlaubt die Beobachtung der Long range-Kopplung zwischen 1-H und 3-H nur bei 3 -H.

Es ist bemerkenswert, daß in den beiden Addukten 49 und 50, die sich vom Monocyclus ableiten, das Jod in Nachbarstellung zu einem Brückenkopfproton auftritt. Dies gilt für alle bisher bekannten 1,4-Addukte an monocyclische, monosubstituierte Cyclooctatetraene. Das Phänomen ist wohl darauf zurückzuführen, daß der elektrophile Angriff am monosubstituierten Cyclooctatetraen mit großem Vorzug in Nachbarstellung zum Substituenten stattfindet. Die Ursache, nämlich die Stabilisierung der positiven Ladung durch den mesomeren Effekt des Halogens, ist die gleiche wie für die elektrophile o,p-Substitution der Halogenbenzole. Das Kriterium 51 liefert in zweiter Stufe unter Ringschluß mit C-3 oder C-5 die Addukte 49 und 50. Bei der Chlorierung des Cyclooctatetraens wird das Chlorid-anion vom 8-Chlor-homo-

tropylium-ion nur in 1- bzw. 7-Position, den Zentren größter Elektrophilie, aufgenommen. Von 51 aus ist der Ringschluß mit C-1 bzw. C-7 benachteiligt; die Spannung des 4-gliedrigen Ringes macht diesen Ringschluß auch aus thermodynamischen Gründen ungünstig.



Der Primärangriff des Jod-cyclooctatetraens in 2-Stellung wird gestützt durch die Untersuchungen an monosubstituierten Homotropylium-ionen, die, soweit untersucht, alle den Substituenten (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>) in 1-Stellung tragen (9, 37).

Führt man die Reaktion von 10 mit 34 bei Raumtemperatur durch, so erhält man wie beim Cyclooctatetraen selbst nur die Addukte, die sich vom Monocyclus ableiten, und zwar 49 zu 4 % und 50 zu 7 % neben 30 % trans- $\beta$ -Jodstyrol (14).

b. Brom-cyclooctatetraen

KONZ erhielt bei der Umsetzung von Brom-cyclooctatetraen (9) mit 34 bei 80°C in Essigester die drei isomeren Addukte 43, 45 und 48 in Ausbeuten von 25 %, 12 % und 9 % (7,8). Es interessierte nun auch das Verhalten des Brom-cyclooctatetraens gegenüber 34 bei Raumtemperatur. Wie stark destabilisiert das 1-Brom das Homotropylium-Zwitterion? Setzte man 9 mit 34 in Essigester bei Raumtemperatur um, so erhielt man drei isomere Addukte, die laut NMR-Analyse identisch sind mit denen, die KONZ bei der Umsetzung bei 80°C fand. 43 wird zu 7 %, 45 zu 6 % und 48 zu 11 % isoliert. Wurde bei 80°C ein Verhältnis von bicyclischem Addukt zu tricyclischen Addukten von 0.24 : 1 gefunden, so steigt dies bei Raumtemperatur auf 0.85 : 1; die geringen Ausbeuten beeinträchtigen angesichts möglicher Verluste bei der Trennung die Aussagekraft. Immerhin tritt auch bei 9 mit abnehmender Temperatur die Adduktbildung über den bicyclischen Cyclohexadien-Abkömmling gegenüber derjenigen über das Homotropylium-Zwitterion zurück.

Die Substitution durch Halogen vermindert die Bereitschaft des Cyclooctatetraens zur "direkten" 1,4-Addition von 34. Findet man bei der Umsetzung des Cyclooctatetraens

mit 34 bei 80°C das Verhältnis von bicyclischem zu tricyclischen Addukten noch 1.2 : 1, so beträgt es bei Jod-cyclooctatetraen 0.85 : 1 und sinkt bei Brom-cyclooctatetraen gar auf 0.24 : 1. Vom Chlor- und Fluor-cyclooctatetraen sind keine bicyclischen Addukte bekannt.

### c. Fluor-cyclooctatetraen

Bei der Umsetzung des Fluor-cyclooctatetraens (7) mit 34 trat eine bemerkenswerte Abweichung vom Verhalten des Jod-, Brom- und Chlor-cyclooctatetraens (6,8) auf. Bei der Reaktion von 7 mit 34 in Essigester bei 80°C isolierte man zu 95 % das kristalline Addukt 42, also nur eines der möglichen Isomeren.

Im NMR-Spektrum (Abb.9) findet man ein Verhältnis von aromatischen zu vinylischen, Brückenkopf- und Vier-ringprotonen wie 5 : 4 : 2 : 1. Somit muß es sich um ein tricyclisches Addukt handeln, bei dem sich das Fluoratom an einem gesättigten Cyclobuten-Kohlenstoff befindet. Die aromatischen Protonen geben Anlaß zu einem Singulett bei  $\tau$  2.56. Bei  $\tau$  3.3 - 4.0 findet man ein komplexes Multipllett für die Vinylprotonen, während die Brückenkopfprotonen ein Multipllett bei  $\tau$  4.6 - 5.0 ergeben. Das Cyclobutenproton 5-H wird von 2-F und 6-H zum Doppeldublett bei  $\tau$  6.58 mit den Kopplungskonstanten  $J_{2,5} = 5.5$  Hz und  $J_{5,6} = 4.0$  Hz aufgespalten.

Ein Addukt, das sich vom Monocyclus ableitet, wurde nicht gefunden. Offensichtlich destabilisiert Fluor die

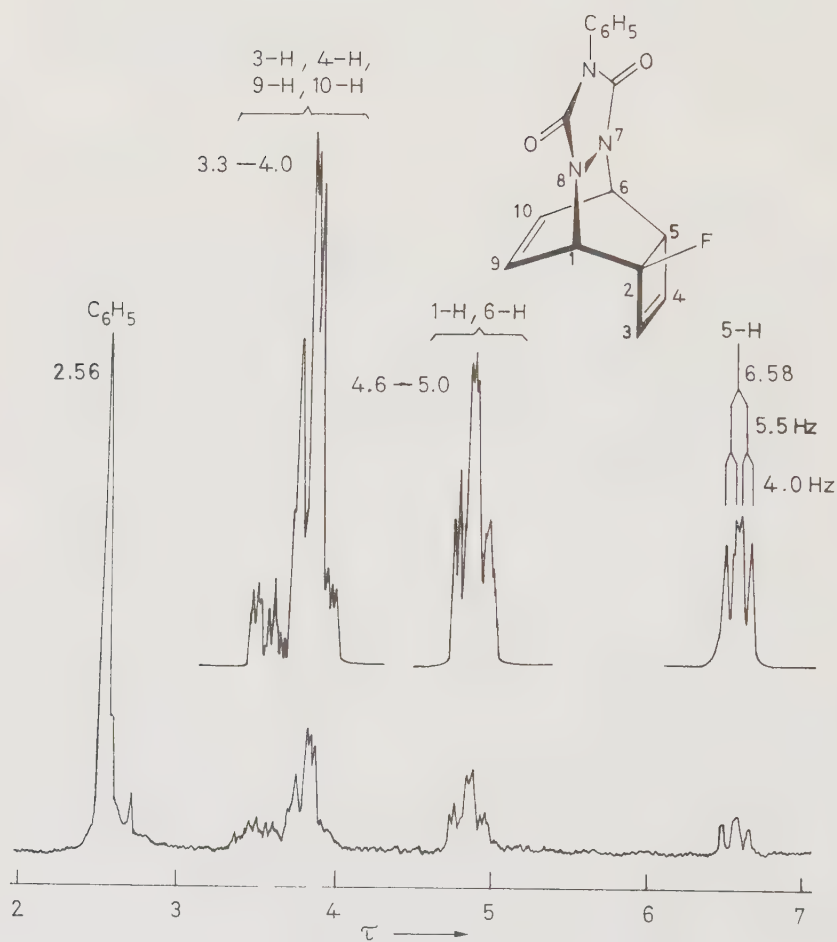


Abb. 9 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Fluor-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (42) in d<sub>6</sub>-DMSO bei 60 MHz

entsprechende Homotropylum-Zwischenstufe bereits so stark, daß bei 80°C die Reaktion über das bicyclische Valenztautomere energetisch günstiger ist. Ein Experiment bei Raumtemperatur wurde allerdings nicht ausgeführt.

Wenn man davon ausgeht, daß der cyclische Azokörper 34 sehr rasch und wenig selektiv mit allen bicyclischen Isomeren der Halogen-cyclooctatetraene reagiert, dann muß man schließen, daß Fluor-cyclooctatetraen bevorzugt das Valenzisomere mit dem Substituenten in 1-Stellung bildet. Dies ist vernünftig, denn es ist bekannt, daß Fluor an der Doppelbindung eine  $\pi$ -Destabilisierung auslöst (38). In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die hohe Selektivität des Tetracyanäthylens hingewiesen. Obwohl offenbar das 1-Fluor-Isomere der Bicyclen im Isomerengemisch überwiegt, reagiert Tetracyanäthylen ausschließlich mit dem Minder Mengen-Isomeren, dem 7-Fluor-bicycloocta[4.2.0]trien.

#### d. Cyan-cyclooctatetraen

Eine Besonderheit trat bei der Adduktbildung des Cyan-cyclooctatetraens (32) auf. Wurden bisher durch DIELS-ALDER-Reaktion nur die bicyclischen Valenztautomeren 3 und 5 (R = F, Cl, Br, J, Methyl, Äthyl, Phenyl, Methoxy und Acetoxy) nachgewiesen, so entstehen bei der Reaktion des Cyan-cyclooctatetraens mit 34 bei 80°C drei isomere Addukte, die sich alle von Cyan-bicycloocta[4.2.0]trien ableiten. Neben der 2-Cyan-Verbindung 44 (29 %) und dem 3-Cyan-Derivat 47 (4 %) isolierte ich

17 % des Addukts 41 mit Cyan in der Brückenkopfposition 1. Das Fehlen eines bicyclischen Addukts überrascht nach den vorhergehenden Ausführungen nicht.

Das NMR-Spektrum des Addukts 44 (Abb.10) lehrt durch seine Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden Addukte des Brom- (43) und Chlor-cyclooctatetraens (8), daß es sich um das Isomere handeln muß, das die Cyan-Gruppe in 2-Stellung aufweist. Diese Zuordnung wird durch das Inten-

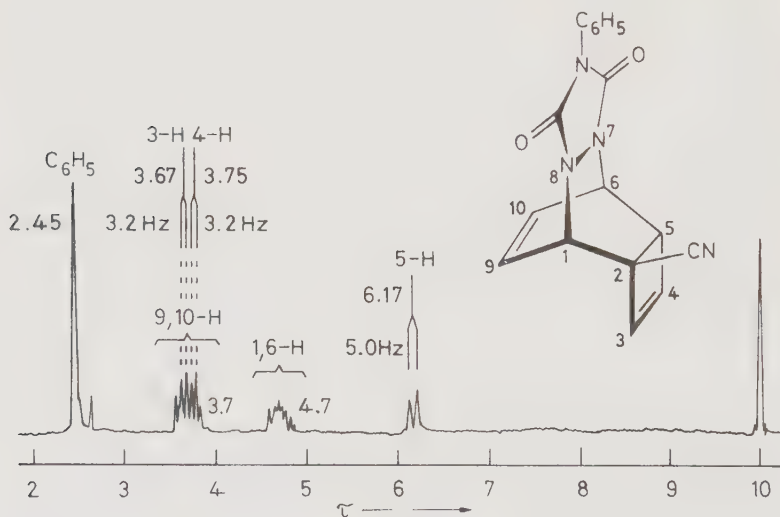
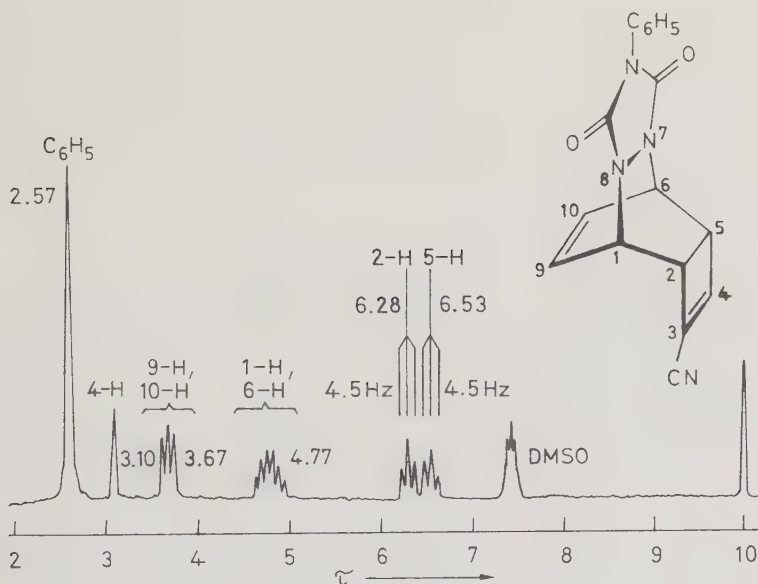


Abb. 10 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Cyan-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (44) in d<sub>6</sub>-DMSO bei 60 MHz

sitätsverhältnis 5 : 4 : 2 : 1 der Signale unterstützt. Bei 3.67 und 3.75 tritt das AB-Spektrum der olefinischen Protonen 3- und 4-H mit  $J_{3,4} = 3.2 \text{ Hz}$  auf, überlagert

durch das Multiplett der 9- und 10-ständigen olefinischen Protonen bei 3.7 . Das Multiplett der Brückenkopfprotonen (1- und 6-H) bei  $\tau$  4.7 ist nicht aufgelöst. Das Vierring-Proton 5-H wird, verglichen mit 36, um 0.56 ppm zu tieferem Feld verschoben und erscheint als Dublett mit  $J_{5,6} = 5.0$  Hz bei  $\tau$  6.17.



**Abb. 11**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Cyan-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0 $^{2.5}$ ]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-n-phenylimid (47) in  $\text{d}_6$ -DMSO bei 60 MHz

Das NMR-Spektrum des Addukts 47 (Abb.11) zeigt durch seine Ähnlichkeit mit den Spektren von 45 und 46, daß das 3-Isomere vorliegt. Die Protonen 2- und 5-H treten im Gegensatz zum Spektrum von 46 in zwei getrennten Triplets

auf, hervorgerufen durch den um 15 Hz unterschiedlichen Einfluß des Cyans auf die  $\tau$ -Werte. 2-H und 5-H werden bei  $\tau$  6.28 bzw. 6.53 mit  $J_{2,3} = J_{5,6} = 4.5$  Hz aufgespalten. Die Brückenkopfprotonen in 1- und 6-Stellung erscheinen als nicht aufgelöstes Multiplett bei  $\tau$  4.77. Das scheinbare Triplet der Vinylprotonen 9- und 10-H bei  $\tau$  3.67 ist der AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums. Das Singulett des der Cyan-Gruppe benachbarten Cyclobuten-Protons 4-H wird um 0.85 ppm zu tieferem Feld, verglichen mit dem Grundkörper 36, nach  $\tau$  3.10 verschoben. Im Acrylnitril schiebt der Cyanrest das Signal des cis-vic. Protons um 0.58 ppm zu tieferem Feld.

Die Struktur des Addukts 41 wurde ebenfalls durch das NMR-Spektrum (Abb.12) geklärt. Vergleicht man mit dem Spektrum des Grundkörpers 36 in Abb.4, dann läßt das Intensitätsverhältnis den Verlust eines Brückenkopf-H vermuten. Das der Cyan-Gruppe benachbarte olefinische Proton 9-H wird bei  $\tau$  3.51 zu einem Dublett der Kopplungskonstanten  $J_{6,9} = 2.5$  Hz aufgespalten. Dieses Dublett wird überlagert durch das Dublett des 10-H bei  $\tau$  3.52 mit  $J_{6,10} = 4.3$  Hz. Bei Einstrahlung in den Signalbereich des 6-H findet man für 9- und 10-H ein gemeinsames Singulett. Die olefinischen Cyclobuten-Protonen erscheinen als Singulett bei  $\tau$  3.85. Das Brückenkopfproton 6-H gibt Anlaß zu einem Multiplett bei  $\tau$  4.85; sämtliche Kopplungen gehen aus Doppelresonanz-Spektren hervor. Das Vierringproton 2-H verursacht ein Dublett mit  $J_{2,5} = 4.5$  Hz bei  $\tau$  6.37, während das 5-H als Triplet mit  $J_{2,5} = J_{5,6} = 4.5$  Hz bei  $\tau$  6.57 auftritt.

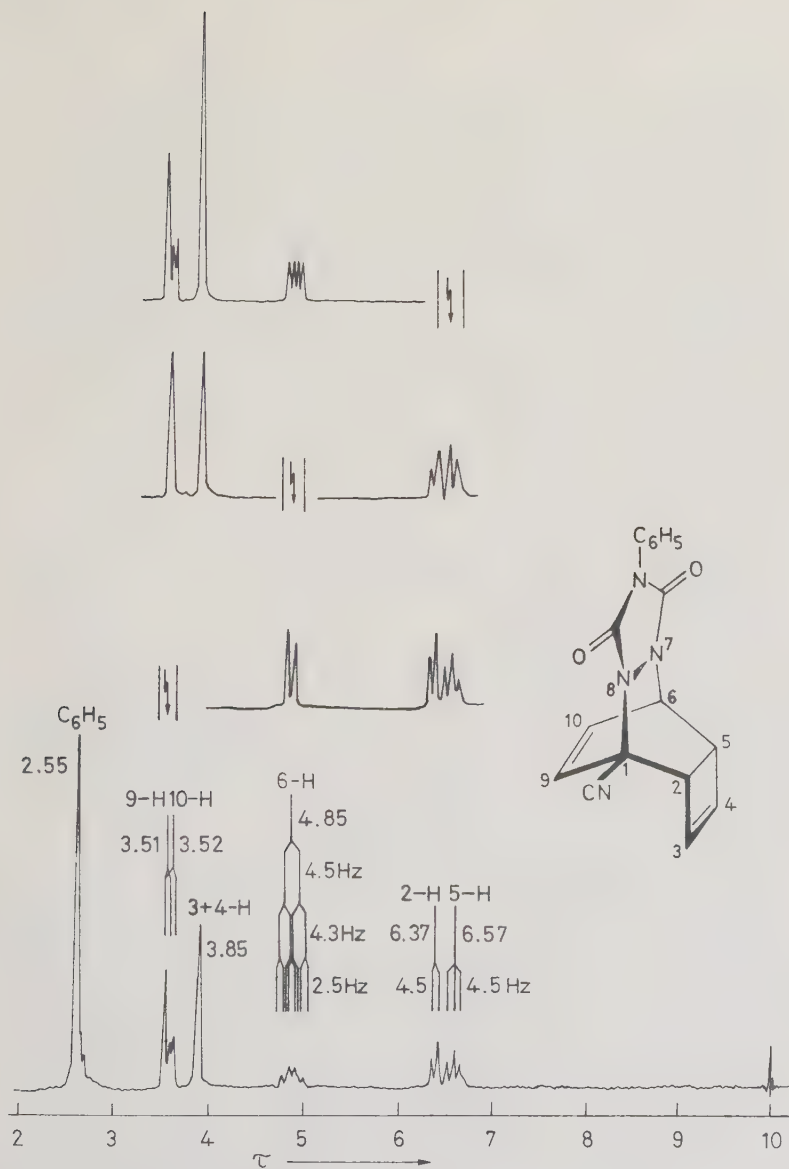


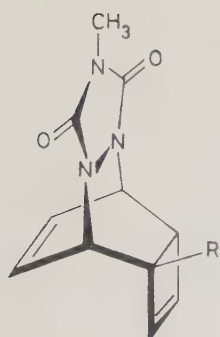
Abb. 12  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-Cyan-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (**41**) in  $d_6$ -DMSO bei 60 MHz

Worin mag der Grund für das erstmalige Auftreten des 1-substituierten Addukts 41 liegen? Vielleicht hat die Mesomerie zwischen Dien-System und der Cyan-Gruppe im Valenztautomerem 4,  $R = CN$ , einen energetischen Vorzug und damit eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit dieses Tautomerem zur Folge. Andererseits ist zu bedenken, daß eine energetische Senkung des HOMO(Diens) durch die Nitrilgruppe die entscheidende Wechselwirkung HOMO(Dien)-LUMO(Dienophil) sogar schwächen sollte.

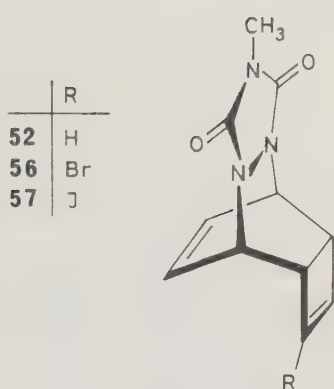
#### 4. Addukte des Azodicarbonsäure-N-methylimids

##### a. Cyclooctatetraen

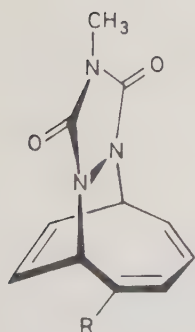
Azodicarbonsäure-N-methylimid (35) ist so stark elektrophil, daß selbst bei erhöhter Temperatur das Valenztautomerie-Gleichgewicht des Cyclooctatetraens (1) nicht genügend Zeit zur Einstellung findet; unabhängig von der Temperatur ( $20^{\circ}\text{C}$  bzw.  $100^{\circ}\text{C}$ ) erhielt KONZ nur das Addukt 58 in 37- bzw. 54-proz. Ausbeute (8). Dieses Addukt leitet sich wie das des Azo-Dienophils 34 vom Monocyclus durch eine Zweistufenreaktion über das Homotropylium-Zwitterion ab. Gab man nun 1 Gelegenheit zur Einstellung des Valenztautomerie-Gleichgewichts, indem man das Dienophil im Lauf von 5 Tagen mit siedendem Cyclohexan aus der Hülse extrahierte, so fiel tatsächlich das Addukt 52, welches sich vom Bicyclooctatrien (2) ableitet, in 92-proz. Ausbeute an.



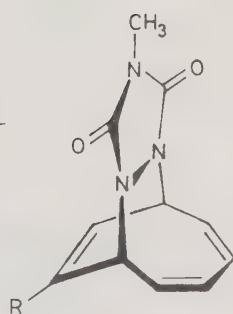
|           | R  |
|-----------|----|
| <b>52</b> | H  |
| <b>53</b> | F  |
| <b>54</b> | Br |
| <b>55</b> | J  |



|           | R  |
|-----------|----|
| <b>52</b> | H  |
| <b>56</b> | Br |
| <b>57</b> | J  |

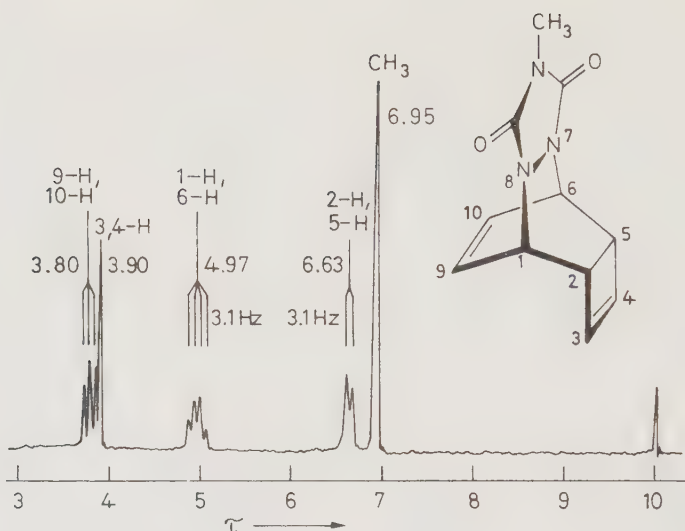


|           | R |
|-----------|---|
| <b>58</b> | H |
| <b>59</b> | J |



|           | R  |
|-----------|----|
| <b>58</b> | H  |
| <b>60</b> | Br |
| <b>61</b> | J  |

Das NMR-Spektrum (Abb.13) ist dem des Addukts 36 ähnlich. Die Cyclohexen-Protonen 9- und 10-H liegen als scheinbares Triplet bei  $\tau$  3.80. Die Größe der Aufspaltung durch die benachbarten Brückenkopfprotonen beträgt 3.1 Hz. Die olefinischen Vierring-Protonen 3- und 4-H bilden ein scharfes Singulett bei  $\tau$  3.90. Das Quadruplett der 1- und 6-ständigen Brückenkopfprotonen liegt mit seiner scheinbaren Kopplungskonstanten von 3.1 Hz bei 4.97. Das 2- und 5-H findet man als Dublett mit  $J_{1,2} = J_{5,6} = 3.1$  Hz bei 6.63. Die N-Methyl-Protonen bilden ein scharfes Singulett bei  $\tau$  6.95.

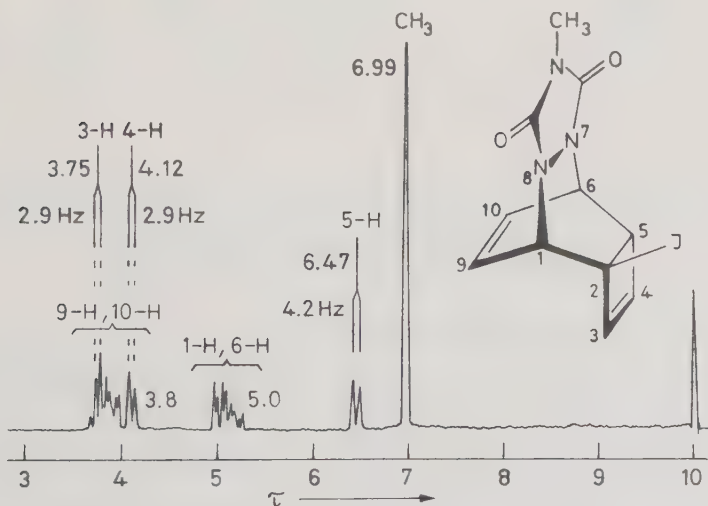


**Abb. 13**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7,8-Diaza-tricyclo-[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (**52**) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

**b. Jod-cyclooctatetraen**

Brachte man Jod-cyclooctatetraen (**10**) mit dem Azo-Dienophil **35** bei 80°C in Cyclohexan zur Reaktion, so erhielt man die beiden tricyclischen Addukte **55** und **57** sowie die beiden bicyclischen Isomeren **59** und **61**. Durch Schichtchromatographie gelang es lediglich, die tricyclischen Addukte von den bicyclischen abzutrennen. Die weitere Trennung wurde durch fraktionierte Kristallisation vorgenommen. Das Addukt **61** wurde nicht rein gewonnen; sein Auftreten ergab sich aus dem NMR-Spektrum des aus der Mutterlauge **59** erhaltenen Gemischs von **59** und **61**.

Die Ausbeuten betrugen: 7 % 55, 1 % 57 und 2 % 59 neben 36 % trans- $\beta$ -Jodstyrol (14). Die Ähnlichkeit des NMR-Spektrums von 55 (Abb.14) mit dem des Brom-Analogen 54 (8), läßt kaum einen Zweifel an der Strukturzuordnung. Der AB-Teil des ABXY-Spektrums der Vinylprotonen in 9- und 10-Stellung erscheint zwischen den Dubletts des AB-Spektrums der Cyclobutenprotonen 3-H und 4-H bei  $\tau$  3.75 und 4.12 mit  $J_{3,4} = 2.9$  Hz. Das Multiplett bei  $\tau$  5.0 kommt den Brückenkopfprotonen zu. Charakteristisch wiederum ist das Dublett des Cyclobutenprotons 5-H bei  $\tau$  6.47 mit  $J_{5,6} = 4.2$  Hz.



**Abb. 14**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Jod-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (55) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

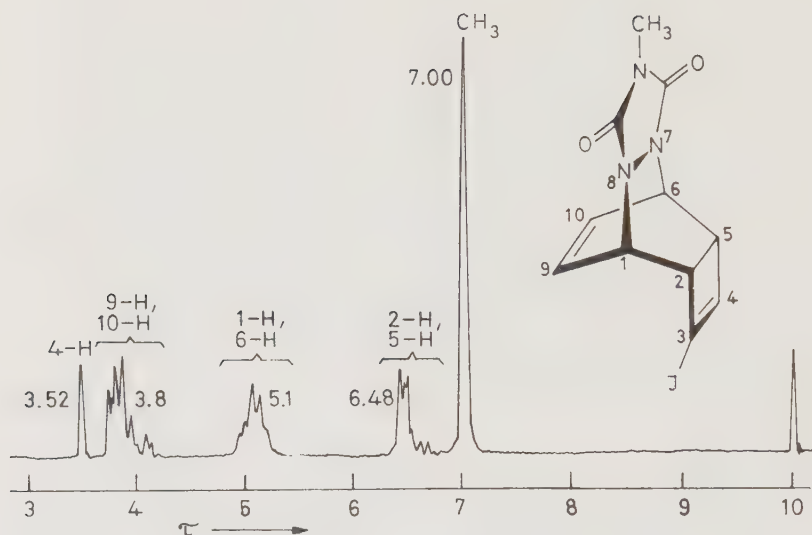
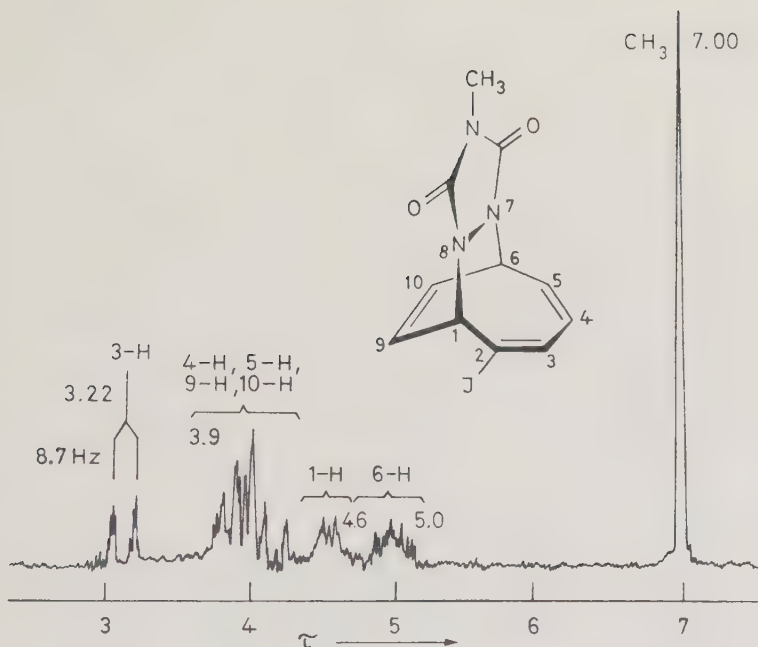


Abb. 15  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Jod-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (57) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

Die Struktur des Addukts 57 wird durch die Ähnlichkeit des NMR-Spektrums (Abb.15) mit dem des N-Phenyl-Analogen 46 (Abb.6) plausibel. Charakteristisch ist das Singulett bei  $\tau$  3.52 des dem Jod benachbarten olefinischen Protons, das durch das Jod um 0.38 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Auch die übrigen Signallagen sind nur unbedeutend von denen des Addukts 46 verschieden, wobei der Wechsel des Solvens den Rückschluß erschwert. Die Zuordnung der Struktur wird durch das Protonenverhältnis unterstützt.



**Abb. 16**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Jod-7,8-diaza-bicyclo-[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (**59**) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

Auch die Struktur des bicyclischen Isomeren **59** erscheint durch die Ähnlichkeit seines NMR-Spektrums (Abb. 16) mit dem des Addukts **50** (Abb. 8) als gesichert. Das dem Jod benachbarte Proton 3-H wird durch das Jod um 0.72 ppm, gegenüber dem unsubstituierten Grundkörper, zu tieferem Feld verschoben, so daß es als Dublett mit Feinstruktur (vermutlich Allylkopplung) bei  $\tau$  3.22 mit  $J_{3,4} = 8.7 \text{ Hz}$  erscheint. Die übrigen olefinischen Protonen bilden ein Multiplett bei  $\tau$  3.9. Die Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H erscheinen als nicht aufgelöste Multipletts

bei  $\tau$  4.6 und 5.0 . Die N-Methyl-Gruppe gibt Anlaß zu einem Singulett bei  $\tau$  7.00.

Die Existenz des Isomeren 61 wurde aus dem NMR-Spektrum des Gemischs der Isomeren 59 und 61 wahrscheinlich gemacht. Das dem Jod benachbarte olefinische Proton 10-H erscheint als Dublett bei  $\tau$  3.53 mit  $J_{6,10} = 6.3$  Hz. Im N-Phenyl-Analogen 49 (Abb.7) tritt dieses Proton bei 3.45 mit einer Aufspaltung von 6.8 Hz auf. Alle anderen Signale werden von denen des Addukts 59 überlagert.

#### c. Brom-cyclooctatetraen

KONZ isolierte durch fraktionierte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch von Brom-cyclooctatetraen (9) und 35 das Addukt 54. Bei der Nacharbeitung in Essigester bei 80°C gelang es, durch mehrfache Schichtchromatographie neben 23 % 54 noch 18 % 56 und 2 % 60 zu isolieren. Daneben traten 52 % Bromstyrol (13), des thermischen Umlagerungsprodukts von 9, auf.

Die neuen Addukte 56 und 60 wurden durch die Ähnlichkeit der NMR-Spektren mit verwandten Addukten (45, 46, 47, 48, 49, 57, 61) geklärt. Das Singulett des 4-H bei  $\tau$  3.85 wird im NMR-Spektrum (Abb.17) des Addukts 56 von einem Signal des scheinbaren Triplett der Protonen 9- und 10-H bei  $\tau$  3.78 überlagert. Das Bromatom verschiebt das cis-vic. Proton nur um 0.05 ppm zu tieferem Feld; im Vinylbromid beträgt diese Tieffeldverschiebung 0.55 ppm. Das Multipllett bei  $\tau$  5.03 wird den Brückenkopfprotonen

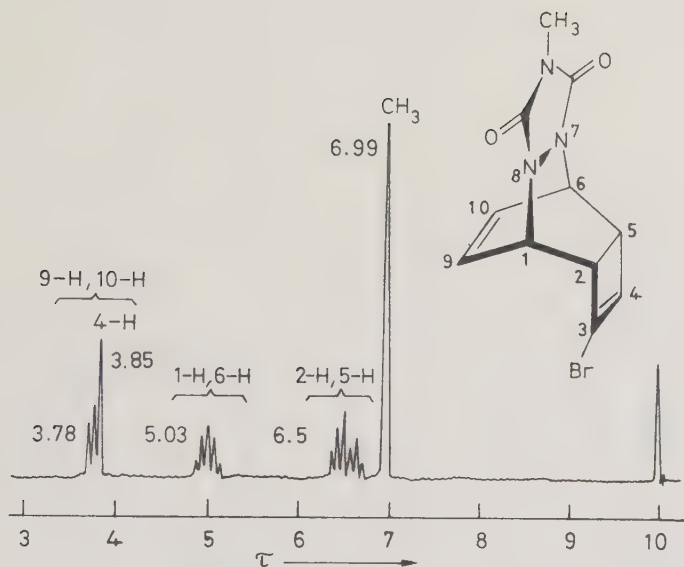


Abb. 17  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Brom-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (**56**) in  $\text{CDCl}_3$  bei MHz

1-H und 6-H zugeschrieben, während das Multiplett bei 6.5 für die Protonen 2- und 5-H steht.

Daß sich das Addukt **60** vom Monocyclus ableitet, geht aus dem Fehlen der Vierring-Protonen im NMR-Spektrum (Abb. 18) hervor. Der  $\tau$ -Wert des dem Brom benachbarten olefinischen Protons 10-H ist hier um 0.63 ppm zu tieferem Feld verschoben gegenüber dem unsubstituierten Grundkörper; die Lage des Dubletts ( $J_{6,10} = 8.2 \text{ Hz}$ )

bei  $\tau$  3.43 ist nahe der beim Addukt 48 beobachteten (8),  
wo die relative Verschiebung  $-0.62$  ppm beträgt.

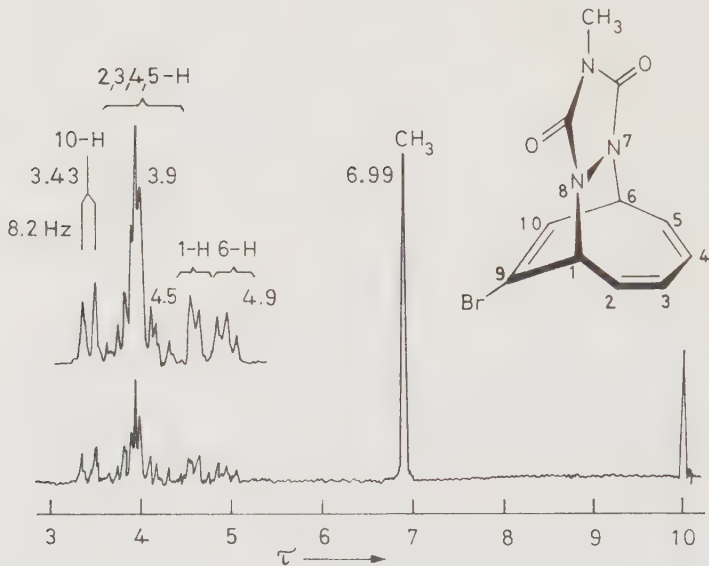


Abb. 18  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 9-Brom-7,8-diaza-bicyclo-  
[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-  
methylimid (60) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

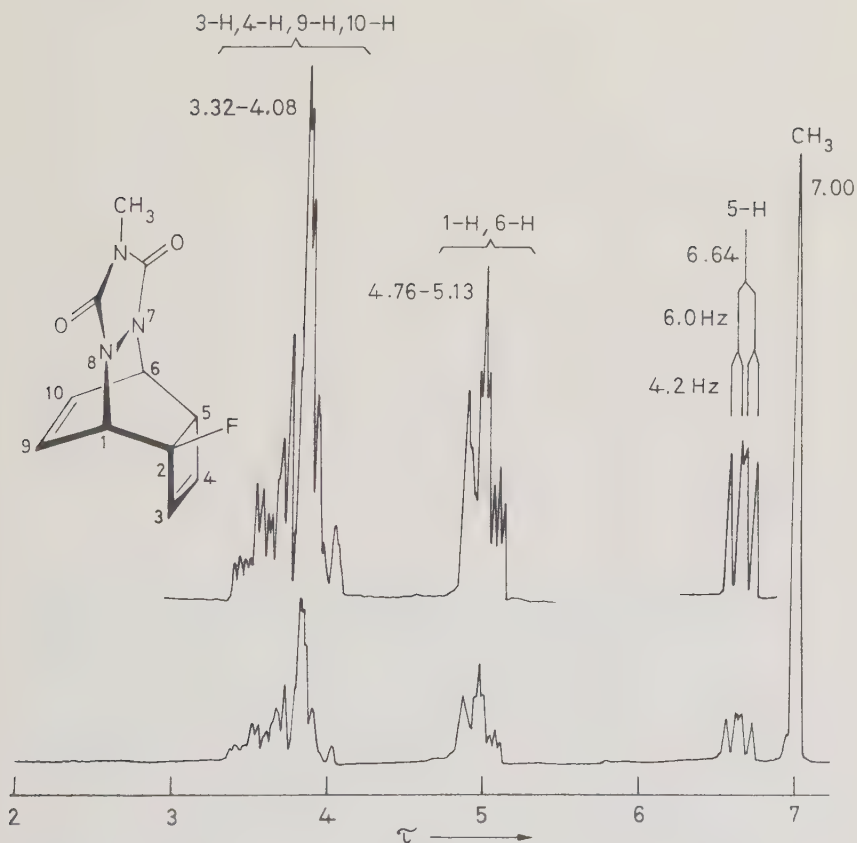


Abb. 19 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Fluor-7,8-diaza-tricyclo-[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (53) in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz

d. Fluor-cyclooctatetraen

Wie schon bei der Umsetzung von Fluor-cyclooctatetraen (7) mit dem N-Phenyl-azokörper 34 erhält man auch mit N-Methyl-Verbindung 35 bei 65°C in Essigester nur ein Addukt. Neben 27 % Hydrazintetracarbonsäure-N-methylimid (39), dem Produkt der Eigenzersetzung des Azo-Dienophils, entsteht 62 % des Addukts 53.

Die NMR-spektrale Ähnlichkeit (Abb.19) mit 42 (Abb.9) lehrt, daß sich auch hier das Fluor in 2-Stellung befindet. Das 5-H wird von 2-F und 6-H zu einem Doppeldublett mit  $J_{5,6} = 4.2$  Hz und  $J_{2,5} = 6.0$  Hz bei  $\tau 6.64$  aufgespalten. Die olefinischen Protonen erscheinen als Multiplett bei  $\tau 3.3 - 4.1$ , die Brückenkopfprotonen bei 4.8 - 5.1.

5. Vergleich der NMR-Spektren der Cycloaddukte von Cyclooctatetraen-Derivaten und Azodicarbonsäure-imiden

Die NMR-spektralen Strukturbeweise erlangen erst durch den Vergleich der Spektren mit denen der Grundkörper Überzeugungskraft. Die Tab. 2 und 3 gestatten, die Nah- und Fernwirkung der Substituenten auf die  $\tau$ -Werte der Addukt-Protonen zu erfassen.

In den Addukten, die sich von den 1-substituierten Bicyclooctatrienen ableiten, löst der 2-Substituent - die Stellungen 2 und 3 der Addukte entsprechen 1- und 7-Position im Bicyclooctatrien - etwa gleich große Tieffeld-Verschiebungen des 1-H (Brückenkopf) und des 3-H

(Vinyl-H) aus. Der Einfluß auf das cis-ständige 5-H ist etwa doppelt so groß, wohl als Folge der syn-periplanaren Konformation. Die entschirmende Wirkung ist für 2-CN größer als für 2-Hal; bei 2-CN erreicht sie 0.3 ppm für 1- und 3-H sowie 0.6 ppm für 5-H (Tab.2). Der Einfluß auf die Cyclohexen-Protonen 9- und 10-H ist ungeklärt. Auch die Wirkung des 2-Substituenten auf das Brückenkopf-Proton 6-H ist nicht vernachlässigbar; da 1-H und 6-H häufig in nichtgetrennten, breiten Multipletts vorliegen, täuschen die Angaben der Tab.2 eine nicht vorhandene Präzision vor. Ungeklärt ist auch, warum alle Entschirmungen in der Reihe der N-Methyl-Addukte (Tab.3) kleiner sind als bei den N-Phenyl-Addukten der Tab.2.

Im 1-CN-Addukt 41 beträgt die Tieffeldverschiebung der 1-Cyan-Gruppe auf die Signale der benachbarten olefinischen Protonen 9- und 10-H 0.24 bzw. 0.23 ppm; sie liegt damit in gleicher Größenordnung wie die Tieffeldverschiebung von 3-H und 4-H im Addukt 44 durch die 2-Cyan-Gruppe mit 0,28 bzw. 0.20 ppm.

In den Addukten, die sich durch 1,4-Addition von Cyclooctatetraen ableiten, weist die N-Phenyl-Verbindung 37 durchweg tiefere  $\tau$ -Werte auf als das N-Methyl-Addukt 58. Innerhalb dieser Reihen entschirmt 9-Hal das benachbarte 10-H an der Doppelbindung um 0.62 bzw. 0.63 ppm für Br und 0.50 bzw. 0.53 für J. Diese Größenordnung ist die gleiche wie die im trans- $\beta$ -Jodstyrol mit 0.52 ppm ge-

fundene. Kleiner sind die  $\tau$ -Wert-Verschiebungen, die das 9-Hal auf das benachbarte tertiäre 1-H ausübt. Unter den 2-substituierten Addukten sind hier nur die Jodverbindungen 50 und 59 verfügbar; die Entschirmung des vinylständigen 3-H erreicht hier 0.78 bzw. 0.72 ppm (Tab.2 und 3). Beispielsweise macht sich der Einfluß von 2-Brom auf die Vinyl-H des Addukts 43 mit 0.25 ppm (3-H) und 0.10 ppm (4-H) bemerkbar, während der Einfluß auf die gleichen Protonen des N-Methyl-Analogen 54 nur 0.15 bzw. 0.02 ppm beträgt. Im Allylbromid beträgt die Tieffeld-Verschiebung des Bromatoms auf die entsprechenden Vinyl-H 0.32 bzw. 0.24 ppm (39). Im 2-J-Addukt 55 entschirmt das Jodatome das benachbarte 3-H um 0.15 ppm, während das entferntere Vinylproton 4-H gar um 0.25 ppm abgeschirmt wird. Im Allyljodid (39) treten Entschirmungen um 0.17 bzw. 0.20 ppm auf.

Der 3-Substituent an der Cyclobuten-Doppelbindung der N-Phenyl-Addukte entschirmt das benachbarte Vinyl-H in 4-Position um 0.03 (3-Cl), 0.30 (3-Br), 0.63 (3-J) und 0.85 ppm (3-CN). In den Verbindungen  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$  beträgt die von X ausgelöste Entschirmung des cis-vic. Pro-tons 0.19 für Cl, 0.55 für Br, 0.52 für J und 0.58 ppm für CN (29). Die Tieffeldverschiebung des benachbarten tertiären 2-H ist etwas geringer, erreicht 0.45 ppm für 3-CN; allerdings treten Irregularitäten bei 3-Hal auf (Tab.2). Die Einflüsse auf die weiter entfernten 1- und 5-H sind geringer.

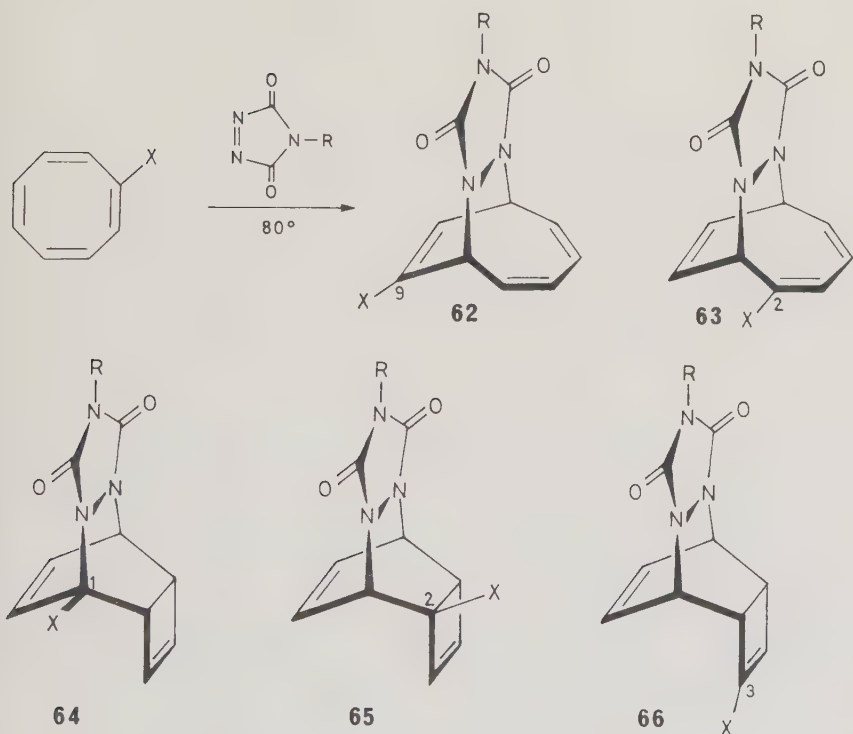
Tab. 2 Übersicht über die chemischen Verschiebungen der Addukte aus Cyclooctatetraen und seinen Derivaten mit Azodicarbonsäure-N-phenylimid (34) in  $d_6$ -DMSO bei 60 MHz und 37°C mit TMS als Standard

| $\tau$ (H) in Stellung                                                                       |      |      |      |      |      |      |      | Formel                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|
| 1                                                                                            | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 9    | 10   |                       |
| a. 7,8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0 <sup>2.5</sup> ]deca-3,9-dien-7,8-dicarbon-säure-N-phenylimide |      |      |      |      |      |      |      |                       |
| 4.97                                                                                         | 6.73 | 3.95 | 3.95 | 6.73 | 4.97 | 3.75 | 3.75 | Grundkörper <u>36</u> |
|                                                                                              | -    |      |      | 6.58 |      |      |      | 2-F-Addukt <u>42</u>  |
| 4.80                                                                                         | -    | 3.76 | 3.85 | 6.58 | 4.90 | 3.57 | 3.57 | 2-Cl-Addukt           |
| 4.83                                                                                         | -    | 3.70 | 3.85 | 6.48 | 4.83 | 3.62 | 3.62 | 2-Br-Addukt <u>43</u> |
| 4.                                                                                           | -    | 3.67 | 3.75 | 6.17 | 4.   | 3.7  | 3.7  | 2-CN-Addukt <u>44</u> |
| 4.90                                                                                         | 6.43 | -    | 3.92 | 6.68 | 4.90 | 3.67 | 3.67 | 3-Cl-Addukt           |
| 4.90                                                                                         | 6.33 | -    | 3.55 | 6.85 | 4.90 | 3.63 | 3.63 | 3-Br-Addukt <u>45</u> |
| 4.9                                                                                          | 6.40 | -    | 3.32 | 6.40 | 4.9  | 3.78 | 3.78 | 3-J-Addukt <u>46</u>  |
| 4.77                                                                                         | 6.28 | -    | 3.10 | 6.53 | 4.77 | 3.67 | 3.67 | 3-CN-Addukt <u>47</u> |
| -                                                                                            | 6.37 | 3.85 | 3.85 | 6.57 | 4.85 | 3.51 | 3.52 | 1-CN-Addukt <u>41</u> |
| b. 7,8-Diaza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbon-säure-N-phenylimide                 |      |      |      |      |      |      |      |                       |
| 4.78                                                                                         | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 4.78 | 3.95 | 3.95 | Grundkörper <u>37</u> |
| 4.53                                                                                         | 3.85 | 3.85 | 3.85 | 3.85 | 4.80 | -    | 3.33 | 9-Br-Addukt <u>48</u> |
| 4.6                                                                                          | 3.7  | 3.7  | 3.7  | 3.7  | 4.9  | -    | 3.45 | 9-J-Addukt <u>49</u>  |
| 4.4                                                                                          | -    | 3.05 |      |      | 4.7  |      |      | 2-J-Addukt <u>50</u>  |

Tab. 3 Übersicht über die chemischen Verschiebungen der Addukte aus Halogen-cyclooctatetraenen und Azo-dicarbon säure-N-methylimid (35) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz und  $37^\circ$  mit TMS als Standard

| $\tau$ (H) in Stellung                                                                           |      |      |      |      |      |      |      | Formel                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|
| 1                                                                                                | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 9    | 10   |                       |
| a. 7,8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0 <sup>2.5</sup> ]deca-3,9-dien-7,8-dicarbon-<br>säure-N-methylimide |      |      |      |      |      |      |      |                       |
| 4.97                                                                                             | 6.63 | 3.90 | 3.90 | 6.63 | 4.97 | 3.80 | 3.80 | Grundkörper <u>52</u> |
| 5.00                                                                                             | -    |      |      | 6.67 | 5.00 |      |      | 2-F-Addukt <u>53</u>  |
| 4.99                                                                                             | -    | 3.75 | 3.88 | 6.45 | 4.99 | 3.62 | 3.89 | 2-Br-Addukt <u>54</u> |
| 5.0                                                                                              | -    | 3.75 | 4.15 | 6.45 | 5.0  | 3.8  | 3.8  | 2-J-Addukt <u>55</u>  |
| 5.03                                                                                             | 6.49 | -    | 3.85 | 6.55 | 5.03 | 3.78 | 3.78 | 3-Br-Addukt <u>56</u> |
| 5.1                                                                                              | 6.48 | -    | 3.52 | 6.48 | 5.1  | 3.8  | 3.8  | 3-J-Addukt <u>57</u>  |
| b. 7,8-Diaza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbon-<br>säure-N-methylimide                 |      |      |      |      |      |      |      |                       |
| 4.95                                                                                             | 3.94 | 3.94 | 3.94 | 3.94 | 4.95 | 4.06 | 4.06 | Grundkörper <u>58</u> |
| 4.5                                                                                              | 3.9  | 3.9  | 3.9  | 3.9  | 4.9  | -    | 3.43 | 9-Br-Addukt <u>60</u> |
| 4.6                                                                                              |      |      |      |      | 5.0  | -    | 3.53 | 9-J-Addukt <u>61</u>  |
| 4.6                                                                                              | -    | 3.22 | 3.9  | 3.9  | 5.0  | 3.9  | 3.9  | 2-J-Addukt <u>59</u>  |

6. Die Ausbeuten der Cycloaddukte von monosubstituierten Cyclooctatetraenen mit cyclischen Azokörpern



Da es sich bei den in Tab.4 angegebenen Ausbeuten nur um die isolierten kristallinen Substanzmengen handelt, muß man die Prozentzahlen mit Vorsicht interpretieren; sie geben die tatsächlichen Produktverhältnisse nur bedingt wieder, da Verluste bei der Auftrennung unvermeidlich sind. Vor allem beim Vergleich mit den Cyclooctatetraen-Addukten kann man erkennen, daß mit steigender Elek-

tronegarivität des Substituenten X die Adduktbildung über die bicyclischen Valenztautomeren 3, 4 und 5 gegenüber dem Weg über das Homotropylium-Zwitterion bevorzugt wird. Sicher erscheint auch, daß mit steigender Temperatur die Valenztautomerie der Cyclooctatetraen-Derivate mit anschließender rascher DIELS-ALDER-Reaktion der Cyclohexdien-Systeme vor dem elektrophilen Angriff auf den 8-gliedrigen Ring energetisch begünstigt ist. Weiter unten beschriebene Untersuchungen der Reaktion von Brom-cyclooctatetraen (9) mit Bromwasserstoff bestätigen diesen Sachverhalt.

Tab. 4 Prozent-Ausbeuten der Cycloaddukte monosubstituierter Cyclooctatetraene mit cyclischen Azokörpern

| X  | T°C | Zeit   | R                             | 62              | 63 | 64 | 65              | 66 | Lit. |
|----|-----|--------|-------------------------------|-----------------|----|----|-----------------|----|------|
| J  | 80  | 2 h    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 3               | 5  |    |                 | 15 |      |
|    | 20  | 28 d   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 4               | 7  |    |                 |    |      |
|    | 80  | 2 d    | CH <sub>3</sub>               | ?               | 2  |    | 7               | 1  |      |
| Br | 80  | ?      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 9               |    |    | 25              | 12 | 8    |
|    | 20  | 28 d   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 11              |    |    | 7               | 6  |      |
|    | 80  | 4 h    | CH <sub>3</sub>               | 2               |    |    | 23              | 18 |      |
| Cl | 80  |        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                 |    |    | 30              | 27 | 8    |
| F  | 80  | 8 h    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                 |    |    | 95              |    |      |
|    | 80  | 10 h   | CH <sub>3</sub>               |                 |    |    | 29              |    |      |
|    | 65  | 24 h   | CH <sub>3</sub>               |                 |    |    | 62 <sup>a</sup> |    |      |
| CN | 80  | 14 h   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                 |    | 17 | 29              | 4  |      |
| H  | 100 | 14 min | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 31 <sup>a</sup> |    |    | 32 <sup>a</sup> |    |      |
|    | 20  | 14 d   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 37 <sup>a</sup> |    |    | 0               |    |      |

a NMR-Analyse

### III. Zur Umlagerung der Halogen-cyclooctatetraene in $\beta$ -Halogenstyrole

#### A. Präparatives

##### 1. Das Umlagerungsprodukt des Jod-cyclooctatetraens

HECHTL (12) und GREAM (13) zeigten, daß aus Chlor-cyclooctatetraen (8) bei ca. 200°C trans- $\beta$ -Chlorstyrol (12) entsteht. KONZ wies nach, daß bei der Umlagerung des Bromcyclooctatetraens (9) vorwiegend trans- $\beta$ -Bromstyrol (13) gebildet wird (22).

Erwärmte man Jod-cyclooctatetraen (10) in einem polaren Lösungsmittel auf ca. 80°C, so erhielt man quantitativ trans- $\beta$ -Jodstyrol (14), das literaturbekannt ist (40). Die Kopplungskonstante von 15.0 Hz der beiden vinylischen Dubletts bei  $\tau$  2.79 und 3.46 wiesen dem Produkt eindeutig die trans-Konfiguration zu. Die entsprechenden Kopplungskonstanten in 12 und 13 betragen 13.8 und 14.1 Hz, während die des cis- $\beta$ -Bromstyrols bei 8.4 Hz liegt. Belegt wird die trans-Konfiguration des Umlagerungsprodukts 14 auch durch die charakteristische trans-CH=CH-Wagging-Schwingung bei 952 cm<sup>-1</sup> (41).

##### 2. Versuche zur Umlagerung von Fluor-cyclooctatetraen und Cyan-cyclooctatetraen

Nach 10-tägigem Aufbewahren von Fluor-cyclooctatetraen (7) bei Raumtemperatur isolierte KONZ 8 % Fluor-

styrol (11) neben 56 % Ausgangsmaterial, etwas Polymerem und Fluorwasserstoff (23, 41). Selbst in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und Essigsäure polymerisierte die Hauptmenge unter HF-Entwicklung. In Pyridin ließ sich die Polymerisation ein wenig zurückdrängen; nach 26 Stunden bei 80°C war kein Umlagerungsprodukt nachweisbar. Wir mutmaßen daher eine HF-Katalyse unter obigen Bedingungen. Nach 5 Stunden bei 160°C traten 10 % Fluorstyrol (11) neben 32 % 7 auf. Die Hauptreaktion bildete wiederum die Polymerisation, so daß auf kinetische Untersuchungen verzichtet werden mußte.

Das Cyanid-ion stellt eine noch schlechtere nucleofuge Gruppe als das Fluorid-ion dar. Legt man der Aromatisierung von 7 und 32 den gleichen Mechanismus zugrunde, wie er für 9 nachgewiesen wurde (14, 22), so wundert es nicht, daß das Cyan-cyclooctatetraen (32) einer Umlagerung nicht mehr zugänglich ist. In Trifluoressigsäure überstand 32 20-stündiges Erhitzen auf 100°C zu 95 %. Nach 18 Stunden bei 150°C fand man nur Polymere. Es sei daran erinnert, daß die Umlagerung von 9 durch Säure stark katalysiert wird (8, 22).

B. Kinetik der Umlagerung von Brom-cyclooctatetraen und Jod-cyclooctatetraen in Halogenstyrole

KONZ fand für die Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (9) in Essigsäure und Dimethylsulfoxid Aktivierungsenergien, die sich um 4.5 kcal/mol unterscheiden (8). Beide Lösungsmittel liegen in der Polaritätsskala so hoch,

daß die Bildung des Ionenpaares 16 nicht mehr in die Geschwindigkeitskonstante eingeht, sondern nur noch die Valenztautomerie 9  $\rightleftharpoons$  15 geschwindigkeitsbestimmend ist. Es wurde deshalb in Acetonitril als weiterem sehr polaren Lösungsmittel, die Geschwindigkeit gemessen, um zu prüfen, welcher der beiden  $\Delta H^\ddagger$ -Werte von KONZ der zuverlässigere ist.

## 1. NMR-Analyse

### a. Methodik

Die NMR-Analyse der Umlagerung des Brom- und Jodcyclooctatetraens (10) wurden mit gleicher Methodik durchgeführt; diese sei am Beispiel der Umlagerung von 10 skizziert. Für die Konzentrationsbestimmung zog man die Maschinenintegrale der olefinischen Signale von 10 (A) und die Summe der aromatischen und olefinischen Protonen von 14 (B) heran. Der prozentuale Anteil von A wurde für jeden Meßpunkt aus  $A + B = 100 \%$  berechnet; dies ist erlaubt, da die Umlagerung nahezu quantitativ abläuft. Die thermische Umlagerung 10  $\rightarrow$  14 folgt dem Gesetz der ersten Ordnung ebenso wie die Umlagerung 9  $\rightarrow$  13.

$$\frac{dA}{dt} = k(A); \quad \log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303} \quad (1)$$

In der graphischen Darstellung der Abb. 20 scharen sich die Meßpunkte gemäß Gl. (1) um Geraden, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden.

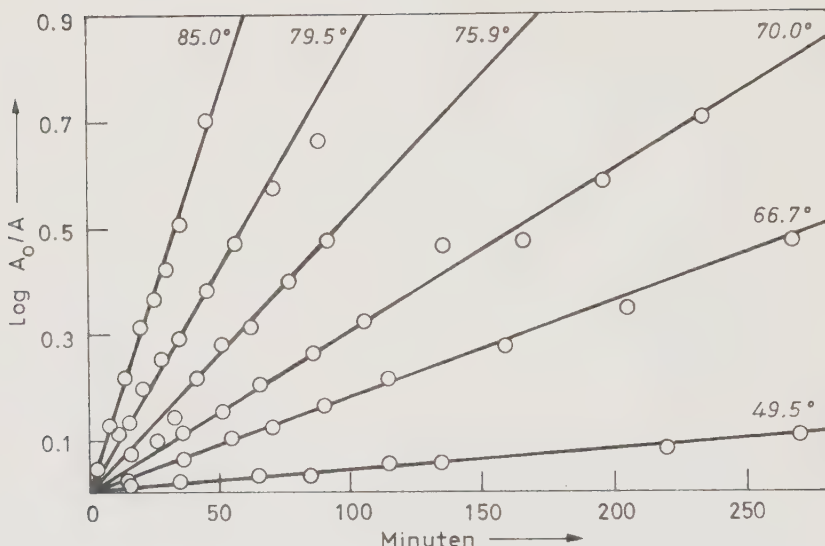


Abb. 20 Kinetik der Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) zu trans- $\beta$ -Jodstyrol (14) in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen (NMR-Analyse)

#### b. Aktivierungsparameter

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung  $10 \rightarrow 14$  wurden ohne Lösungsmittel bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 60 und 90°C gemessen (Tab. 5). Die Konstanten derselben Umlagerung in Acetonitril bei acht Temperaturen zwischen 50 und 90°C findet man in Tab. 6. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Umlagerung  $9 \rightarrow 13$  in Acetonitril wurden die Umlagerungskonstanten in Acetonitril ebenfalls bei acht Temperaturen zwischen

50 und 90°C ermittelt (Tab. 6).

Tab. 5 Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) zu trans- $\beta$ -Jodstyrol (14) ohne Lösungsmittel (NMR-Analyse)

| Temp. °C | $10^4 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | Halbwertszeit<br>(min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|----------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 60.0     | 0.40                             | 288.8                  | 73                      |
| 79.5     | 3.64                             | 31.7                   | 87                      |
| 79.5     | 3.80                             | 30.4                   | 87                      |
| 86.5     | 7.61                             | 17.2                   | 85                      |
| 90.4     | 11.8                             | 9.8                    | 82                      |

Tab. 6 Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung des Brom- und Jod-cyclooctatetraens (9 und 10) in Acetonitril (NMR-Analyse)

| Temp. °C | $10^4 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ |           | Halbwertszeit<br>(min) |           | Messung bis<br>% Umsatz |           |
|----------|----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
|          | <u>9</u>                         | <u>10</u> | <u>9</u>               | <u>10</u> | <u>9</u>                | <u>10</u> |
| 49.5     | 0.17                             | 0.15      | 679.6                  | 770.2     | 63                      | 62        |
| 66.2     | 0.87                             | 0.69      | 123.8                  | 167.4     | 88                      | 80        |
| 70.0     | 1.28                             | 1.17      | 90.3                   | 98.7      | 82                      | 84        |
| 75.9     | 2.65                             | 1.90      | 43.6                   | 60.8      | 64                      | 69        |
| 79.5     | 3.49                             | 3.14      | 33.1                   | 36.8      | 66                      | 82        |
| 79.5     | 3.26                             | 3.08      | 35.4                   | 37.5      | 70                      | 79        |
| 85.0     | 6.25                             | 5.79      | 18.5                   | 20.0      | 81                      | 82        |
| 90.9     | 10.4                             | 8.15      | 11.1                   | 14.2      | 70                      | 78        |

Mit Hilfe des Rechenprogramms ARHEY wurden die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING berechnet. Bei einer eingegebenen Unsicherheit von  $\pm 10 \%$  in den Geschwindigkeits-

konstanten und einem Fehler von  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  in der Temperaturbestimmung ergaben sich die in Tab. 7 angegebenen Aktivierungsparameter.

**Tab. 7** Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING für die thermische Umlagerung des Brom- und Jod-cyclooctatetraens (9 und 10, NMR-Analyse)

|                                         | $E_A$<br>kcal/mol | log A             | $\Delta H^\ddagger$<br>kcal/mol | $\Delta S^\ddagger$<br>Clausius |
|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <u>9</u><br>in Acetonitril              | 23.4<br>$\pm 0.8$ | 11.0<br>$\pm 0.5$ | 22.7<br>$\pm 0.8$               | -10<br>$\pm 2$                  |
| <u>10</u><br>in Acetonitril             | 23.4<br>$\pm 0.8$ | 11.0<br>$\pm 0.5$ | 22.7<br>$\pm 0.8$               | -11<br>$\pm 2$                  |
| <u>10</u><br>ohne Lösungsmittel         | 26.7<br>$\pm 1.2$ | 13.1<br>$\pm 0.7$ | 25.9<br>$\pm 1.2$               | - 1<br>$\pm 3$                  |
| <u>9</u> (Lit.8)<br>in Essigsäure       | 23.8<br>$\pm 0.5$ | 11.3<br>$\pm 0.3$ | 23.1<br>$\pm 0.5$               | -9.5<br>$\pm 1.3$               |
| <u>9</u> (Lit.8)<br>in Dimethylsulfoxid | 28.3<br>$\pm 0.9$ | 14.1<br>$\pm 0.6$ | 27.3<br>$\pm 0.9$               | +3.6<br>-2.6                    |

## 2. IR-Analyse

### a. Methodik

Da die NMR-Konzentrationsbestimmung mit relativ grossem Fehler behaftet ist und ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen werden konnte, suchte ich nach einer besseren Analysenmethode zur Bestimmung der Umlagerungskonstanten von 9 und 10. Im IR-Spektrum findet man bei  $808\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe, freiliegende Bande des Jod-cyclooctatetraens; Jodstyrol und Acetonitril weisen in diesem Bereich keine

Absorption auf. In Testgemischen wurde zunächst für einen begrenzten Bereich festgestellt, daß diese Bande streng der LAMBERT-BEER'schen Beziehung gehorcht.

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot l \cdot c = E \quad (2)$$

$I$  und  $I_0$  sind dabei die Durchlässigkeiten bei  $808 \text{ cm}^{-1}$  mit und ohne 10-Lösung im Strahlengang,  $\epsilon$  der molare Extinktionskoeffizient,  $l$  der Lichtweg,  $c$  die Jod-cyclooctatetraen-Konzentration und  $E$  die Extinktion. Da die thermische Umlagerung von 10 streng dem Gesetz der ersten Ordnung gehorcht, kann durch Verdünnung des Reaktionsgemischs die Größe  $\log I_0/I = E$  innerhalb des Bereichs gehalten werden, in dem das LAMBERT-BEER-Gesetz gültig ist.

Das Gesetz der ersten Ordnung lautet für die Abnahme des Ausgangsmaterials, wenn man die Konzentration durch die Extinktion ersetzt:

$$\log \frac{C_0}{C_t} = \log \frac{E_0}{E_t} = \frac{kt}{2.303} \quad (3)$$

Die graphische Darstellung nach Gl. (3) lieferte Geraden, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden (Abb. 21).

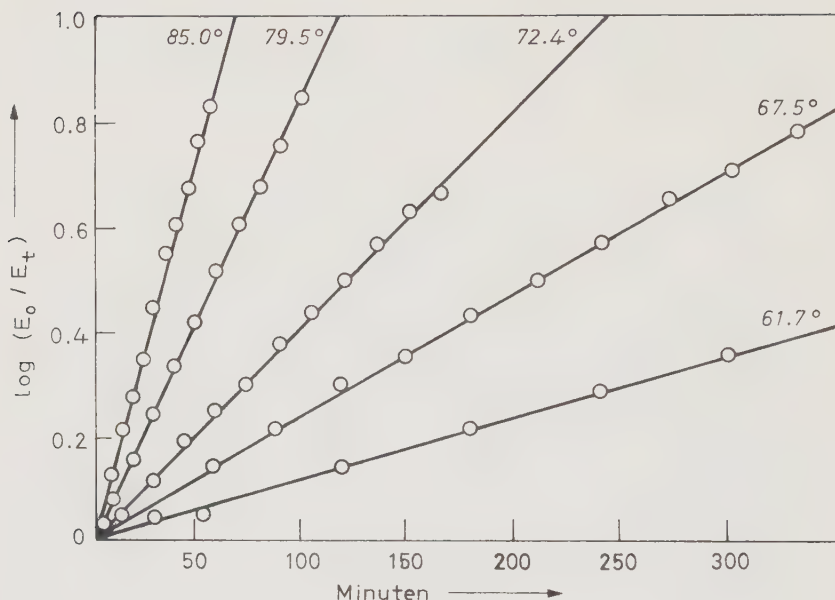
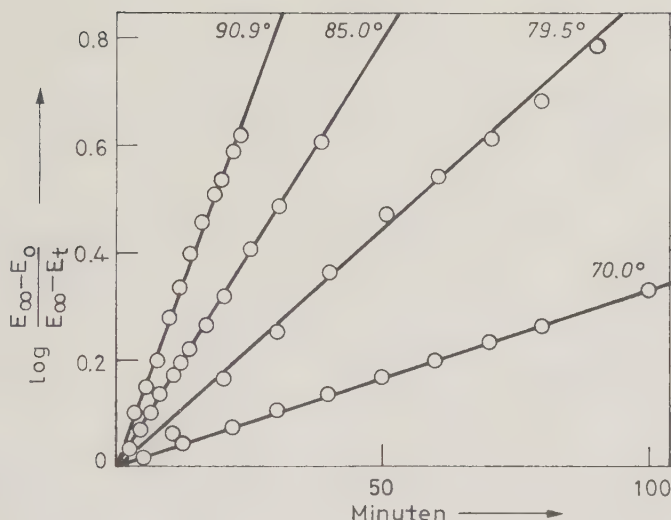


Abb. 21 Kinetik der Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) in  $\beta$ -Jodstyrol (14) in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen (IR-Analyse)

Brom-cyclooctatetraen (9) besitzt keine isolierte Bande im Gemisch mit  $\beta$ -Bromstyrol (13). Dagegen kann die Bande von 13 bei  $860\text{ cm}^{-1}$ , die weder durch 9 noch durch Acetonitril gestört wird, zur Konzentrationsbestimmung benutzt werden. Auch hier wird die Gültigkeit der Gl. (2) zunächst geprüft.

Da die Präparate von 9 meist schon etwas 13 enthielten, wertete man aus nach

$$\log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t} = \frac{kt}{2.303} \quad (4)$$



**Abb. 22** Kinetik der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (9) in  $\beta$ -Bromstyrol (13) in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen (IR-Analyse)

#### b. Lösungsmittelabhängigkeit

Die Geschwindigkeit der Umlagerung 10  $\rightarrow$  14 hängt stark von der Polarität des Solvens ab. Die Umlagerung ist in Dioxan etwa 70 mal rascher als in Cyclohexan. Im geschwindigkeits-bestimmenden Schritt muß also eine Zwischenstufe mit Ladungstrennung auftreten. Auffallenderweise wird die weitere Polaritätssteigerung beim Übergang zu Acetonitril nicht mehr mit einer Geschwindigkeitssteigerung honoriert. Anscheinend geht in Brombenzol, Cyclohexanon und Acetonitril die Ionisationsgeschwindig-

keit nicht mehr in die Bruttokonstante ein (Tab. 8).

Tab. 8 Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 79.5°C (IR-Analyse)

| Lösungsmittel | E <sub>T</sub> -Wert | 10 <sup>6</sup> · k<br>(s <sup>-1</sup> ) | 6+log k | Messung bis<br>% Umsatz |
|---------------|----------------------|-------------------------------------------|---------|-------------------------|
| Acetonitril   | 46.0                 | 321                                       | 2.506   | 88                      |
| Cyclohexanon  | 40.8                 | 223                                       | 2.348   | 90                      |
| Brombenzol    | 37.5                 | 307                                       | 2.487   | 96                      |
| Dioxan        | 36.0                 | 238                                       | 2.377   | 86                      |
| Toluol        | 33.9                 | 94.2                                      | 1.973   | 67                      |
| Xylol         | 33.2                 | 113                                       | 2.079   | 57                      |
| Cyclohexan    | 31.2                 | 3.4                                       | 0.526   | 22                      |

Trägt man die log k-Werte der Umlagerung in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die empirischen Solvensparameter E<sub>T</sub> nach DIMROTH und REICHARDT (43, 44) auf, so scharren sich die Punkte von Acetonitril bis Dioxan um eine Gerade der Steigung null. Erst beim Übergang zu unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol und Cyclohexan erkennt man ein Abfallen der Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 23). Das Phänomen findet sich weiter unten gedeutet.

#### c. Aktivierungsparameter

Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 9 → 13 und 10 → 14 wurden bei fünf Temperaturen gemessen, deren Werte aus den Tab. 9 und 10 ersichtlich sind.

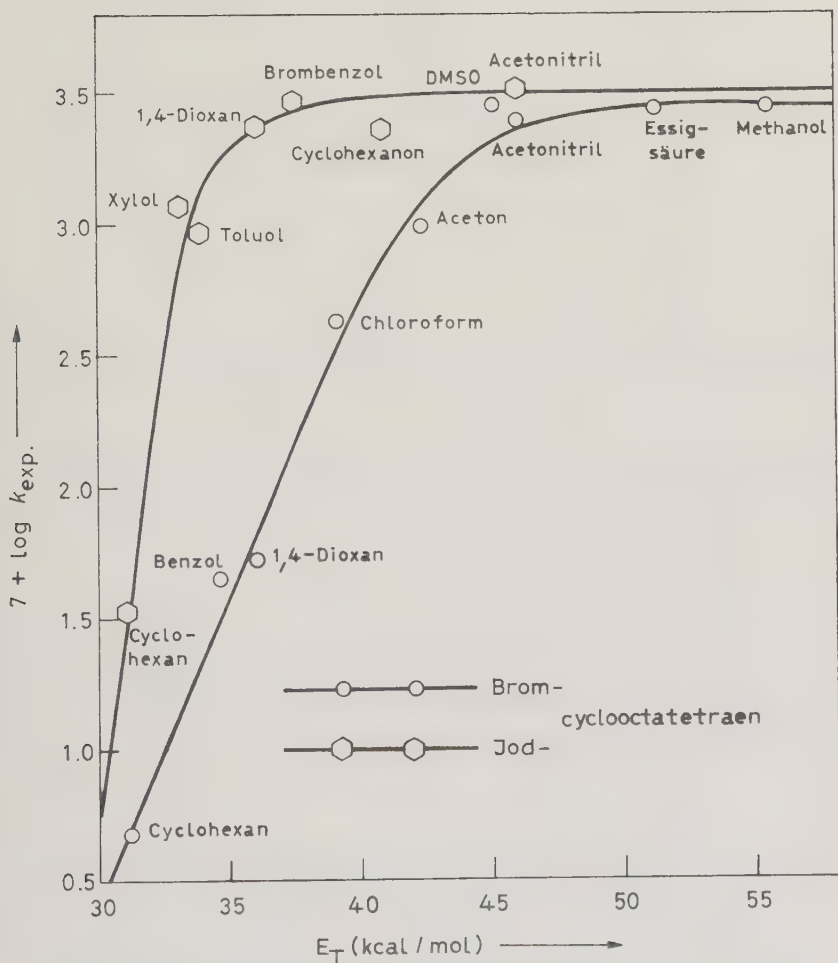


Abb. 23 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung des Brom- (9) (8) und Jod-cyclooctatetraens (10) bei 79.5°C vom empirischen Parameter  $E_T$  der Solvenspolarität

Tab. 9 Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (9) in Acetonitril (IR-Analyse)

| Temp. °C | $10^4 k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Halbwertszeit<br>(min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|----------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 70.0     | 1.27                           | 90.9                   | 81                      |
| 75.9     | 2.46                           | 47.0                   | 93                      |
| 79.5     | 3.42                           | 33.8                   | 84                      |
| 85.0     | 5.85                           | 19.7                   | 80                      |
| 90.9     | 10.3                           | 11.2                   | 80                      |

Tab. 10 Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens (10) in Acetonitril (IR-Analyse)

| Temp. °C | $10^5 k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Halbwertszeit<br>(min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|----------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 61.7     | 4.78                           | 241.7                  | 83                      |
| 67.5     | 8.92                           | 129.5                  | 82                      |
| 72.4     | 15.9                           | 72.7                   | 78                      |
| 79.5     | 32.1                           | 36.0                   | 88                      |
| 85.0     | 60.8                           | 19.0                   | 89                      |

Wie oben wurden die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING für die thermische Umlagerung des Brom- und Jod-cyclooctatetraens in Acetonitril mit Hilfe des Rechenprogramms ARHEY bestimmt. Bei einer hier geringeren Unsicherheit von  $\pm 3\%$  in den Geschwindigkeitskonstanten und einem Fehler von  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  in der Temperaturbestimmung

erhält man die in Tab. 11 angegebenen Werte. Da Acetonitril als stark polares Lösungsmittel sowohl für Brom- als auch für Jod-cyclooctatetraen ein Solvens am "Plateau" (siehe nachfolgende Diskussion) darstellt, sind die gemessenen Aktivierungsparameter praktisch die der Valenzisomerisierung. Für 9 können die Werte, die KONZ in Essigsäure fand, bestätigt werden.

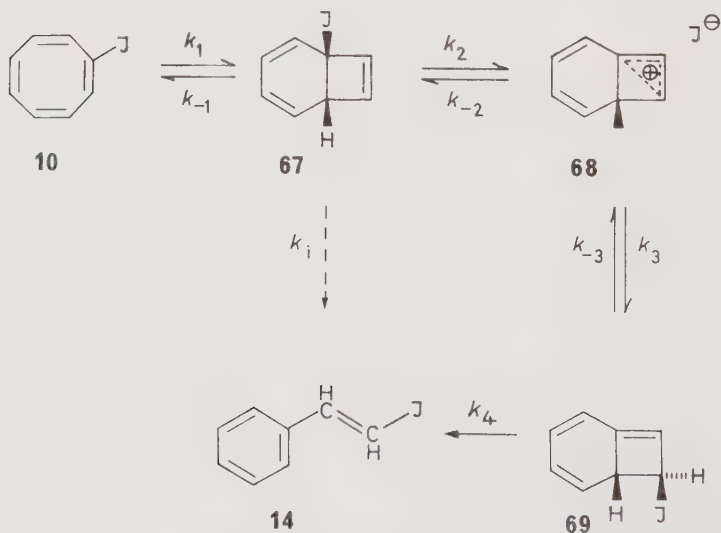
Tab. 11 Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING für die thermische Umlagerung des Brom- und Jod-cyclooctatetraens (9 und 10) in Acetonitril (IR-Analyse)

|           | $E_A$<br>kcal/mol | $\log A$          | $\Delta H^\ddagger$<br>kcal/mol | $\Delta S^\ddagger$<br>Clausius |
|-----------|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <u>9</u>  | 24.9<br>$\pm 0.6$ | 11.9<br>$\pm 0.4$ | 24.2<br>$\pm 0.6$               | -6.3<br>$\pm 1.7$               |
| <u>10</u> | 25.9<br>$\pm 0.5$ | 12.6<br>$\pm 0.3$ | 25.2<br>$\pm 0.5$               | -3.3<br>$\pm 1.5$               |

Die Aktivierungsenthalpien der Tab. 11 sind um 3-4 kcal/mol kleiner als die des Cyclooctatetraens selbst ( $\Delta H^\ddagger = 28.1$  kcal/mol). Phenyl- und Äthyl-cyclooctatetraen weisen  $\Delta H^\ddagger$  - Werte von 24.1 und 25.7 kcal/mol auf (45, 12); allerdings beziehen sich diese Daten auf die Bildung des 7-substituierten Bicyclooctatriens (5).

Die Abweichungen der Aktivierungsparameter von denen, die sich auf NMR-Geschwindigkeitsmessungen gründen (Tab.7), sind erheblich; sie liegen außerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen. Ich halte die Geschwindigkeitsmessungen mit IR-Konzentrationsbestimmung für zuverlässig und vermute einen systematischen Fehler bei der NMR-Analyse, ohne diesen spezifizieren zu können.

C. Zum Mechanismus der Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens



Betrachtet man die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Umlagerung 10  $\rightarrow$  14 von der Polarität des Lösungsmittels, so darf man schließen, daß die Umlagerung einen mit Ladungstrennung verbundenen Schritt, vermutlich eine Ionisation, enthal-

halten muß. Das "Plateau" bei Lösungsmitteln hoher Polarität legt nahe, daß nunmehr ein Wechsel im geschwindigkeits-bestimmenden Schritt stattgefunden hat. Dieser neue geschwindigkeits-bestimmende Schritt ist nun nicht mehr von Ladungstrennung begleitet und profitiert daher auch nicht von der Polarität des Lösungsmittels.

Das obige Reaktionsschema ist analog demjenigen, das für die thermische Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens abgeleitet wurde (22). Der einleitende Schritt ist die Valenzisomerisierung zu 67, die in polaren Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Reaktion determiniert. Die Existenz von 67 wurde oben durch Abfangen mit 35 zum Addukt 55 bewiesen. Darauf folgt die Ionisation zum Allylkation 68. Rekombination der Ionen bildet entweder 67 zurück oder 69. Erfolgt die Rekombination auf der gleichen Seite wie der Austritt des Jodid-ions, so stehen 1-H und 8-J cis zueinander. Der angegliederte Cyclohexadien-Ring erschwert aus sterischen Gründen einen Angriff des Jodid-ions von der Unterseite. Eine rasche conrotatorische Ringöffnung von 69, die im Uhrzeigersinn verlaufen muß, ergibt zwangsläufig trans- $\beta$ -Jodstyrol (14). Diese conrotatorische Ringöffnung ist nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie für ein Cyclobuten-System erlaubt (4,5). Der angegliederte Cyclohexadien-Ring beeinflusst die Symmetriebetrachtung nicht.

Das Ion 68 stellt kein gewöhnliches Allylkation dar. Die Einbeziehung in den viergliedrigen Ring läßt ein Homo-

cyclopropenium-kation, ein homoaromatisches System, erkennen (46).

Das kinetische System ist das gleiche wie für die Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (22). Wie dort ausgeführt (22), darf man die elektrocyclische Ringöffnung von 69 unter Aromatisierung als sehr rasch auffassen. Damit wird die Ionenrekombination mit  $k_3$  praktisch irreversibel,  $k_{-3}$  also vernachlässigbar klein. Man definiert in Gl. (5) eine effektive Ionisationskonstante  $k_i$  für den Übergang des 1-Jod-bicyclooctatriens (67) in  $\beta$ -Jodstyrol (14). Das Homocyclopropenium-ion 68, mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  gebildet, tritt in rasche Ionenkombinationen mit  $k_{-2}$  und  $k_3$  ein. Nur derjenige Teil des Materials, der mit  $k_3$  abfließt, erreicht das Endprodukt 14. Um die "effektive" Ionisationskonstante  $k_i$  zu erhalten, muß man daher  $k_2$  mit dem sog. Partitionskoeffizienten multiplizieren.

$$k_i = k_2 \frac{k_3}{k_{-2} + k_3} \quad (5)$$

Auch das vereinfachte kinetische Schema enthält noch die Kombination eines Folgesystems mit einem reversiblen Schritt. Die Gleichgewichtskonzentration des 1-Jod-bicyclooctatriens (67) ist sicher sehr klein. Beim unsubstituierten Cyclooctatetraen (1) wurde sie von HUISGEN und MIETZSCH bei 100°C zu 0.01 % bestimmt (45). Das Gleichgewicht 10  $\rightleftharpoons$  67 wird vermutlich gar nicht eingestellt, da es durch den Materialfluß mit  $k_2$  bzw.  $k_i$  ständig gestört wird. Wir müssen daher auch 67 als reaktive Zwischenstufe

betrachten, da die Bedingung erfüllt ist:  $k_1 \ll k_{-1}$ ,  $k_i$ .  
Man darf daher wieder die Methode des Partitionskoeffizienten benutzen und die experimentelle Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung definieren:

$$k_{\text{exp}} = k_1 \frac{k_i}{k_{-1} + k_i} \quad (6)$$

Leicht läßt sich Gl. (6) auch mit Hilfe des Quasistationaritätsprinzips von BODENSTEIN herleiten. Die Konzentrationsänderung der reaktiven Zwischenstufe 67 wird dabei mit null gleichgesetzt.

$$\begin{aligned} \frac{d(67)}{dt} &= k_1(\underline{10}) - k_{-1}(\underline{67}) - k_i(\underline{67}) = 0 \\ (\underline{67}) &= \frac{k_1}{k_{-1} + k_i} (\underline{10}) \end{aligned} \quad (7)$$

Für die Bildung des Jodstyrols gilt nunmehr

$$\frac{d(14)}{dt} = k_i(67) = \frac{k_i k_1(\underline{10})}{k_{-1} + k_i} = k_{\text{exp}} (\underline{10}) \quad (8)$$

Gl.(8) impliziert die oben abgeleitete Gl.(6).

Die Vergrößerung von  $k_i$  beim Übergang zu Lösungsmitteln höherer Polarität bedeutet eine Vergrößerung des Partitionskoeffizienten in Gl. (6) und damit eine Erhöhung der experimentellen Umlagerungskonstanten. Wird in polaren Medien  $k_i$  viel größer als  $k_{-1}$ , dann kann man im Nenner des Bruchs  $k_{-1}$  gegenüber  $k_i$  vernachlässigen und der Wert des Partitionskoeffizienten wird 1. Die experimentelle Umlagerungskonstante wird damit gleich  $k_1$ . Jede weitere Steigerung von  $k_i$  bringt keinen Gewinn mehr für die Gesamtge-

schwindigkeit. Während bei niedriger Solvenspolarität die Geschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels profitiert, wird sie bei hoher Polarität unabhängig vom Solvens.

D. Kinetischer Vergleich von Chlor-, Brom- und Jod-cyclooctatetraen

Bei der Umlagerung des Chlor- und Brom- und Jod-cyclooctatetraens wird der gleiche Mechanismus durchlaufen. An Hand der kinetischen Daten sei der nur graduelle Unterschied von 8, 9 und 10 aufgezeigt.

Den Zusammenhang zwischen der Solvenspolarität und der Umlagerungsgeschwindigkeit stellt Gl. (6) her. Der Übergang von organischen Chloriden zu Bromiden und Jodiden ist mit einem Ansteigen der Ionisations- bzw. Solvolyse-Konstante verbunden. So verwundert es nicht, daß bei Brom-cyclooctatetraen (9) der Punkt, an dem  $k_{-1}$  gegenüber  $k_1$  im Nenner der Gl. (6) vernachlässigt werden kann, erst bei wesentlich höherer Solvenspolarität, nämlich beim DMSO erreicht ist. Für die Umlagerung des Jod-cyclooctatetraens gilt dies bereits in Dioxan als Lösungsmittel (Abb. 23). Auch in Cyclohexan ist das Jodid-ion zur Ionenpaar-Bildung befähigter als das Bromid-ion, so daß in Cyclohexan die Umlagerungskonstante von 10 etwa 7 mal größer ist als die von 9.

Bei der Umlagerung des Chlor-cyclooctatetraens erreicht man bezeichnenderweise selbst in Essigsäure noch nicht das "Plateau", an dem  $k_1$  alleinbestimmend wird. Erst mit Trifluoressigsäure-Katalyse in Acetonitril wird  $k_1$  so groß, daß die Umkehrreaktion mit  $k_{-1}$  völlig unterdrückt wird (8). Noch kleiner ist  $k_1$  bei der Umlagerung des Acetoxy-cyclooctatetraens in  $\beta$ -Acetoxy-styrol. Die  $k_{\text{exp}}$ -Werte von Chlor- und Acetoxy-cyclooctatetraen in Essigsäure bei 120°C verhalten sich wie 2200 : 1 (15).

Der erste Reaktionsschritt, die Valenzisomerisierung zum 1-Halogen-bicyclo[4.2.0]octatrien, wird von der Natur des Halogens erstaunlich wenig beeinflusst. Bei 79.5°C betragen die Geschwindigkeitskonstanten ( $10^4 k_{\text{exp}}/\text{s}$ ) für die Valenzisomerisierung des Brom- und Jod-cyclooctatetraens in Acetonitril 3.42 bzw. 3.21 (Tab. 9 und 10). Ein kleiner Unterschied wird erst in den Aktivierungsparametern (Tab. 11) deutlich.

#### IV. Untersuchungen zur Stereospezifität der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens

KONZ fand bei seiner Untersuchung der thermischen Umlagerung von Brom-cyclooctatetraen (9), daß das Gaschromatogramm neben trans- $\beta$ -Bromstyrol ca. 2 - 3 % cis- $\beta$ -Bromstyrol aufwies (8,17). Er führte den cis-Gehalt auf einen Angriff des Bromid-ions auf C-7 von der sterisch behinderten "Unterseite" des Homocyclopropenium-ions (16) zurück. Trotz mangelhafter Reproduzierbarkeit zeigten mei-

ne gaschromatographischen Untersuchungen der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens in Gegenwart von Lithiumbromid entgegen der Erwartung keine Abhängigkeit des cis-Gehalts von der Bromid-ionen-Konzentration (Tab.23). Wir nehmen nunmehr an, daß die Umlagerung innerhalb der Nachweisgrenze stereospezifisch verläuft und daß der gefundene cis-Anteil durch Säurekatalyse nachträglich aus trans-13 gebildet wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß bei Versuchen mit Kollidin-Zusatz der Gehalt an cis-Bromstyrol nach 219 Stunden bei 80°C im Produktgemisch 0.04 - 0.21 % nicht überstieg, gleichgültig, ob von 9 oder trans-13 ausgegangen wurde (Tab. 26).

## V. Eine neue Isomerisierung des Brom-cyclooctatetraens

### A. Die Reaktion mit Bromwasserstoff in Eisessig und ihre Produkte

Brachte man Brom-cyclooctatetraen (9) mit Bromwasserstoff in Eisessig bei erhöhter Temperatur zur Reaktion, so erhielt man zwei Produkte, 7-Brombenzocyclobuten (73) und  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75), die durch fraktionierte Destillation getrennt wurden. Die Ausbeuten hingen von der Reaktionstemperatur und von der Konzentration an Bromwasserstoff ab.

Als höhersiedende Komponente wurde  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75) durch Vergleich mit einem authentischen Präpa-

rat, welches durch Brom-Addition an Styrol gewonnen wurde, identifiziert. Zum gleichen Produkt gelangt man in 97-proz. Ausbeute bei der Reaktion von trans- $\beta$ -Bromstyrol (13) mit Bromwasserstoff in Eisessig. Das NMR-Spektrum weist bei  $\tau$  2.67 ein Singulett für 5 aromatische Protonen auf. Bei  $\tau$  4.85 tritt das Doppeldublett des  $\alpha$ -Protons mit den Kopplungskonstanten  $J_{AB} = 9.0$  Hz und  $J_{AC} = 6.0$  Hz auf. Bei  $\tau$  6.0 bilden die beiden diastereotopen Methylenprotonen ein Multiplett.

Das NMR-Spektrum des zweiten Produkts (Abb. 24) weist auf die Struktur 73. Ein Multiplett bei  $\tau$  2.92 geht auf 4 aromatische Protonen zurück. 7-H wird von 8-H<sub>A</sub> durch eine cis-Kopplung von 4.8 Hz und von 8-H<sub>B</sub> durch eine trans-Kopplung von 2.0 Hz zum Doppeldublett bei  $\tau$  4.67 aufgespalten.

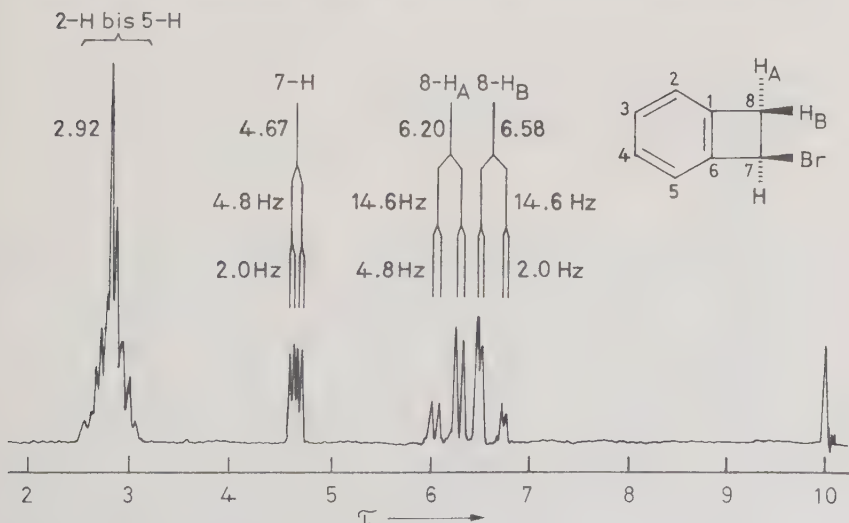


Abb. 24  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7-Brombenzocyclobuten (73) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

$8\text{-H}_A$  und  $8\text{-H}_B$  erscheinen als AB-Spektrum bei  $\tau$  6.20 und 6.58 mit  $J_{AB} = 14.6$  Hz; der A-Teil wird durch  $J_{A,1} = 4.8$  Hz, der B-Teil durch  $J_{B,1} = 2.0$  Hz zusätzlich aufgespalten. Die Zuordnung der Protonen erfolgte nach FRAENKEL, ASAHI, MITCHELL und CAVA (47), die das NMR-Spektrum eines von CAVA, LITTLE und NAPIER (48) dargestellten Präparats berechneten. Die letztgenannten Autoren erhielten 58 % 73 durch Bromierung von Benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid.

Zur konstitutionellen Sicherung behandelte man 73 nach CAVA et al. mit Kaliumtertiär-butylat; wie beschrieben, entstand das Dimere des Benzocyclobutadiens (70), dessen UV-spektralen Daten mit denen der Literatur übereinstimmen (48). Das NMR-Spektrum (Abb. 25) zeigt bei  $\tau$  3.82 ein Multipllett für die olefinischen Protonen 5- und 6-H. Das tertiäre 6a-H wird bei 5.51 als Dublett mit  $J_{6a,10b} = 5.9$  Hz und  $J_{6,6a} = 3.6$  Hz gefunden, während 10b-H als Dublett bei 5.22 erscheint.

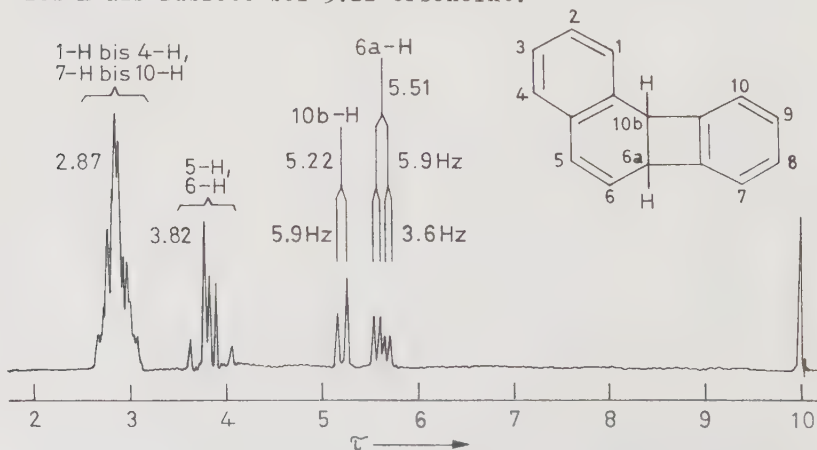


Abb. 25  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 6a,10b-Dihydro-benzo[a]biphenylen (70) in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz

Ein für den Bildungsweg wichtiger Befund: 73 erhielt man auch, und zwar in 47-proz. Ausbeute, wenn man statt 9 das Chlor-cyclooctatetraen (8) mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 70°C umsetzte. Ein Äthylbenzol-Derivat konnte nicht nachgewiesen werden.

B. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der konkurrierenden Reaktionswege

Wie schon erwähnt, hängt das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte von der Reaktionstemperatur ab. 9 wurde bei sechs verschiedenen Temperaturen ca. 7 Halbwertszeiten lang mit 1.3 Moläquivalenten Bromwasserstoff in einer 40-proz. Lösung in Eisessig im Einschmelzrohr erwärmt. Die Ausbeuten an 73 und 75 im Produktgemisch wurden durch quantitative NMR-Analyse mit Tetramethylcyclobutandion als Standard ermittelt. Wie aus Tab. 12 ersichtlich, ändert sich das Verhältnis von 73 zu 75 über einen Temperaturbereich von 80°C um einen Faktor von ca. 7.

Auch das molare Verhältnis von Bromwasserstoff zu 9 entscheidet über das Produktverhältnis. Ging man von 1.3 zu 6.6 Moläquivalenten Bromwasserstoff (40-proz. Lösung in Eisessig) über, so änderte sich das Verhältnis der Ausbeuten zugunsten von 73. Bei 42°C erhielt man nun 21 % 73 neben 3 % 75 und bei 60°C 14 % 73 neben 3 % 75. Die Gesamtausbeuten fielen allerdings stark ab. Als ich die Bromwasserstoff-Konzentration auf 26 Moläquivalente (40-proz.

Lösung in Eisessig) erhöhte, erhielt ich weder 73 noch 75, sondern ein neues Produkt (20 %), dessen Struktur nicht geklärt werden konnte. NMR, Massenspektrum, Analyse und Molgewicht weisen darauf hin, daß an allen drei unsubstituierten Doppelbindungen in 9 je eine Bromwasserstoffmolekel addiert wurde.

Tab. 12 Ausbeuten an 7-Brombenzocyclobuten (73) und  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75) bei der Reaktion des Brom-cyclooctatetraens mit Bromwasserstoff (1.3 Moläquivalente) in Eisessig bei verschiedenen Temperaturen

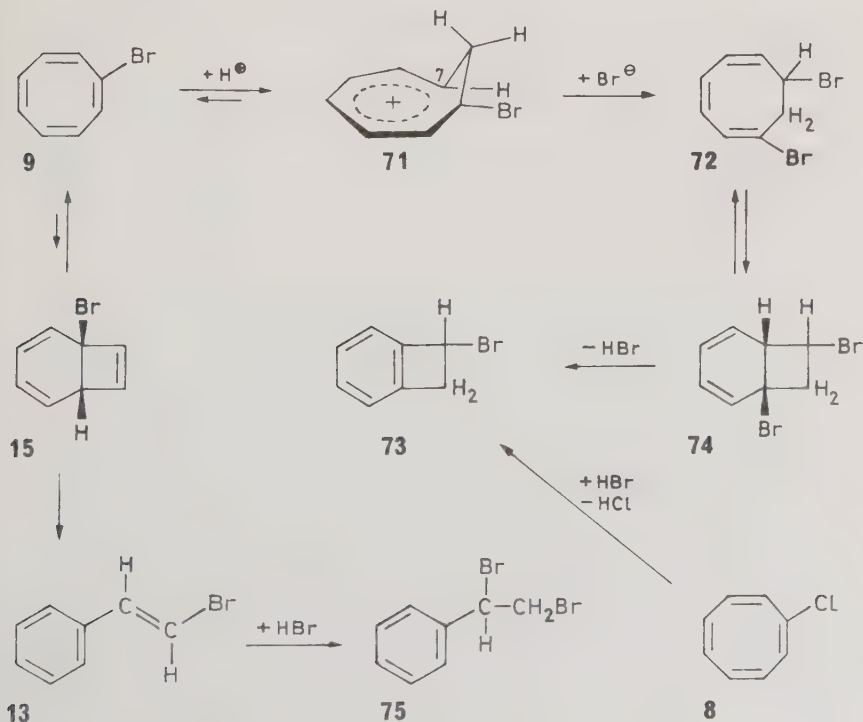
| Temp.<br>(°C) | Reaktions-<br>zeit | % <u>73</u> | % <u>75</u> | <u>73/75</u> |
|---------------|--------------------|-------------|-------------|--------------|
| 42.0          | 20 d               | 47          | 9           | 5.3          |
| 59.6          | 29 h               | 62          | 20          | 3.2          |
| 79.7          | 5 h                | 43          | 24          | 1.8          |
| 91.4          | 2 h                | 46          | 33          | 1.4          |
| 97.5          | 0.7h               | 38          | 33          | 1.2          |
| 121.3         | 0.5h               | 27          | 37          | 0.7          |

### C. Diskussion des Mechanismus

Versetzte man Brom-cyclooctatetraen bei  $-190^{\circ}\text{C}$  in Schwefeldioxid mit Bromwasserstoff und entfernte nach einstündiger Reaktion bei  $-70^{\circ}\text{C}$  nicht-umgesetzten Bromwasserstoff bei  $-50^{\circ}\text{C}$ , so zeigte das bei  $-60^{\circ}\text{C}$  aufgenommene NMR-Spektrum in Schwefeldioxid nur die Signale von 9; Signale, die auf ein Homotropylium-ion hinweisen, traten nicht auf. Im Gegensatz zu 1, kommt also unter diesen

Bedingungen weder eine Protonierung noch eine HBr-Addition an 9 zustande.

GASTEIGER gelang es, durch Lösen von 9 in Fluorsulfonsäure im NMR-Spektrum ein Gemisch der isomeren Bromhomotropylium-Salze zu beobachten, wobei das 1-Brom-homotropylium-ion (71) Hauptprodukt war. Auch bei der Bildung der bicyclischen Addukte 48 und 60 wurden 8-substituierte 1-Brom-homotropylium-ionen als Zwischenstufe formuliert. Man darf daher vermuten, daß die Reaktion 9 mit Bromwasserstoff in Eisessig primär das Homotropylium-ion 71 ergibt. Ein nucleophiler Angriff des Bromid-ions an C-7 des Ions 71 würde 1,7-Dibrom-cycloocta-1,3,5-trien ergeben (72). Wie alle Cyclooctatrien-Derivate sollte auch 72 mit seinen



bicyclischen Isomeren 74 im Gleichgewicht stehen. Eine formale cis-Abspaltung von Bromwasserstoff aus 1,7-Dibrom-bicycloocta-2,4-dien (74) führt unter Gewinn der Aromaten-Stabilisierung zum Produkt 73; vermutlich erfolgt die HBr-Abspaltung zweistufig, gemäß E1 mit dem Austritt des Bromids beginnend.

Parallel dazu geht 9 die bekannte thermische Umlagerung zu 13 ein. Das  $\beta$ -Bromstyrol wird dann unter Bromwasserstoff-Anlagerung in 75 übergeführt. Ein Reaktionsweg analog der Umlagerung von 7-Brom-cyclooctatrien zu Bromäthylbenzol (siehe weiter unten) ist auszuschließen, da dann als aromatische Endprodukte 2, $\alpha$ -, 3, $\alpha$ - und/oder  $\alpha,\alpha$ -Dibromäthylbenzol zu erwarten wären. Es ist bekannt, daß die Valenzisomerisierung 9  $\rightarrow$  15 bei der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 in polaren Lösungsmitteln allein die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (22). Welches ist nun die langsame Stufe der Folge 9  $\rightarrow$  73, die mit 9  $\rightarrow$  15 in Konkurrenz tritt?

Häufig sind Protonenübertragungen sehr rasch. Man könnte daher erwarten, daß zwischen 9 und 72 ein mobiles Gleichgewicht besteht. Die konkurrierenden Reaktionsschritte wären dann die beiden Valenzisomerisierungen, 9  $\rightarrow$  15 und 72  $\rightarrow$  74. Nimmt man an, daß die Addition von Deuteriumbromid an 9 in Eisessig mit gleich geringer Stereoselektivität verläuft wie die Addition von Deuteriumbromid an 1 in flüssigem Schwefeldioxid oder Pentan (60 % cis-Addition, siehe weiter unten), so sollte bei

einem mobilen Gleichgewicht zwischen 9 und 72 der Einbau mehrerer D-Atome stattfinden. Der H/D-Austausch würde vom kinetischen Isotopieeffekt bei der  $H^{\oplus}/D^{\oplus}$ -Abspaltung aus 71 geschwindigkeitsmäßig profitieren. In beiden Produkten, 73 und 75 müßten also mehrere Deuteriumatome eingebaut sein. Nur wenn die Valenzisomerisierung von 72 zu 74 mit anschließender Aromatisierung wesentlich rascher ist als der Übergang 72  $\rightarrow$  9 unter Bromwasserstoff-Abspaltung, ist der Einbau nur eines Deuteriums in den Endprodukten zu erwarten.

Nach Umsetzung von 9 mit 1.3 Äquivalenten Deuteriumbromid in Deuterio-essigsäure bei 80°C zeigte das Massenspektrum des als leichtsiedende Komponente isolierten 73 17 %  $D_0$ -, 73 %  $D_1$ - und 11 %  $D_2$ -Verbindung an. Beim Versuch mit 5.2 Moläquivalenten Deuteriumbromid fand man 9 %  $D_0$ -, 74 %  $D_1$ -, 16 %  $D_2$ - und 3 %  $D_3$ -73, von dem insgesamt 15 % isoliert wurden.

Die DBr-Addition muß also nahezu irreversibel verlaufen. Auch die DBr-Addition an 1 in flüssigem Schwefeldioxid und in Pentan ist nahezu irreversibel, wie weiter unten gezeigt. Ein Anteil von 11 bzw. 16 % Dideuterio-bromenzocyclobuten schließt nicht aus, daß die Valenzisomerisierung von 72 so rasch ist, daß die Rückreaktion 72  $\rightarrow$  9 zum Erliegen kommt. Von den denkbaren isomeren Brom-homotropyliumbromiden können nur diejenigen, die das Brom in 1- oder 2-Stellung tragen, zum Bromenzocyclobuten führen. Die drei weiteren Isomeren müssen, falls sie ge-

bildet werden, nach 9 zurückkehren, wobei - als Folge des kinetischen Isotopieeffekts - bevorzugt  $H^{\oplus}$  austreten sollte. Die erneute DBr-Anlagerung würde zu Doppeldeuterierung führen.

Dieser H/D-Austausch könnte auch dafür verantwortlich sein, daß in der höhersiedenden Komponente neben 16 %  $D_0$ - und 70 %  $D_1$ - auch 12 %  $D_2$ -75 enthalten sind. Das zurückgebildete 9 kann 15 bilden und würde auf der Stufe 13  $\rightarrow$  75 das zweite Deuteron aufnehmen. Möglicherweise findet der Einbau des zweiten Deuteriumatoms auch nachträglich im gebildeten  $D_1$ -75 statt; dies wurde nicht gesondert geprüft.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemischs von der Bromwasserstoff-Konzentration erlaubt keinen Schluß auf die Natur der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse. Bei langsamer HBr-Addition sollte das Produktverhältnis direkt von der HBr-Konzentration, bei determinierender Valenzisomerisierung von 72 von dessen höherer Konzentration im Additions Gleichgewicht beeinflusst werden.

Wie erklärt sich der mit steigender Temperatur stark zunehmende Anteil an Dibromäthylbenzol im Reaktionsgemisch? Die Bildung des letzteren, von der Valenzisomerisierung 9  $\rightarrow$  15 determiniert, besitzt offensichtlich den höheren Temperaturkoeffizienten. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\log (73/75)$  (Abb. 26) errechnet man ein  $\Delta\Delta H^{\ddagger}$  von -5.9 kcal/mol. Die scheinbare Aktivierungsenthalpie

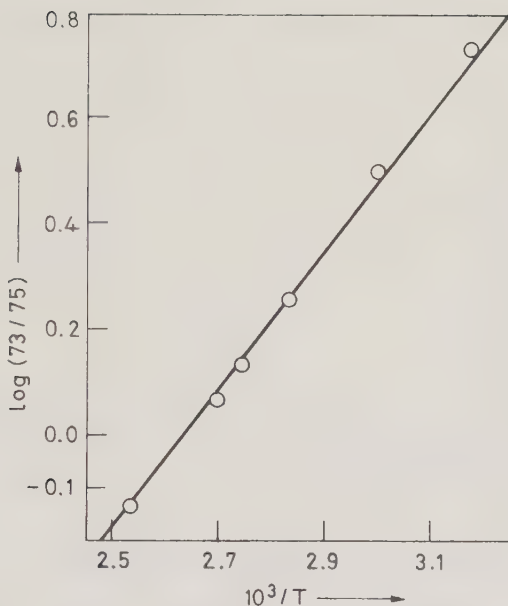


Abb. 26 Temperaturabhängigkeit der Bildung von Brombenzocyclobuten (73) und  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75) bei der Reaktion von Brom-cyclooctatetraen mit Bromwasserstoff in Eisessig (1.3 Moläquivalente Bromwasserstoff)

der 73-Bildung in Höhe von 18.3 kcal/mol hat keine mechanistische Signifikanz, da sie sich auf den zweistufigen Prozess der HBr-Anlagerung an 9 bezieht und die Konkurrenzbedingungen der Tab. 12 von starker Verminderung der Bromwasserstoff-Konzentration während des Ablaufs begleitet sind. Auch die errechnete Aktivierungsentropie von -22 Clausius ist daher nur eine scheinbare Größe.

Das oben diskutierte Reaktionsschema stellt sicher eine grobe Vereinfachung dar. So sollte beachtet werden, daß die Bildung von 73 aus 72 noch mit einer weiteren HBr-Addition an eine der Doppelbindungen in 72 konkurriert. Diese Bromwasserstoff-Addition - sie führt letztlich zu einem Molekül, das drei Mol Bromwasserstoff aufgenommen hat - wird bei hoher Bromwasserstoff-Konzentration zum Hauptweg.

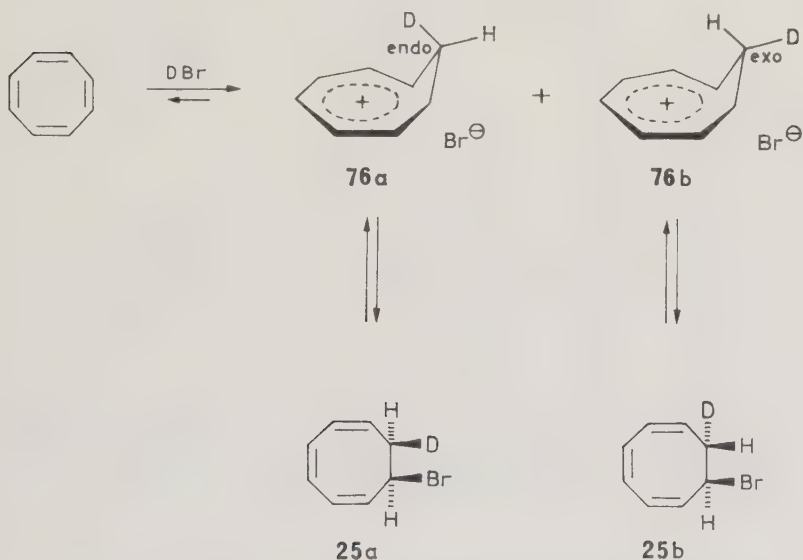
VI. Die Isomerisierung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-triens  
zu  $\alpha$ -Bromäthylbenzol

A. Zur Darstellung des Brom-cyclooctatriens

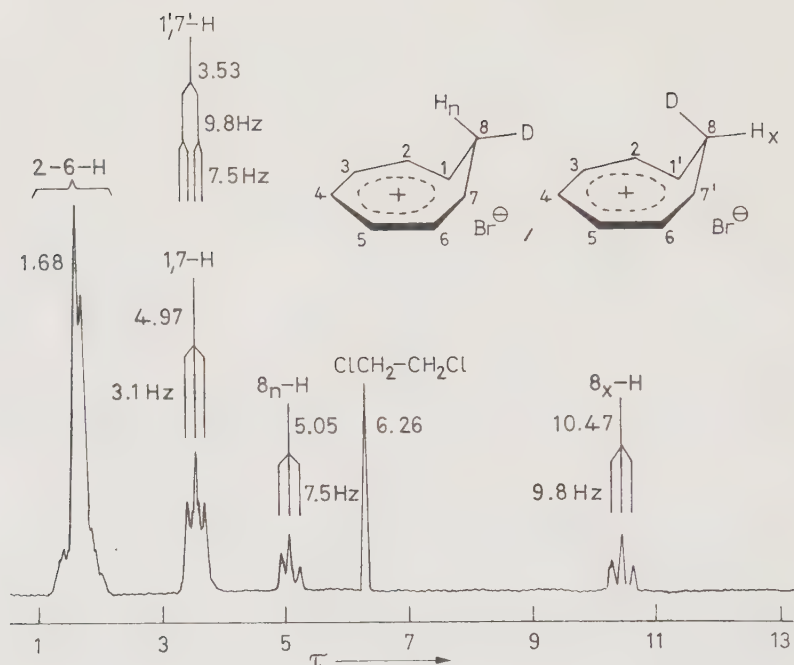
Während PETTIT nach Addition von Bromwasserstoff an Cyclooctatetraen (1) in Benzol nur ein Gemisch der Valenztautomeren 25 und 26 isolierte (49), gelang es GASTEIGER erstmals, durch Addition von Bromwasserstoff an 1 in flüssigem Schwefeldioxid bei tiefer Temperatur 25 rein und kristallin darzustellen (9).

Es interessierte zunächst der sterische Ablauf sowie die Reversibilität dieser Addition. WINSTEIN, KREITER und BRAUMANN fanden für die Addition von Deuterioschwefelsäure an 1 bei  $-10^{\circ}\text{C}$  einen 80-proz. Einbau des Deuteriums in 8-endo-Position des resultierenden Homotropylium-ions (76a) (50), während 20 % in exo-Position (76b) auftraten. BOCHE, HUISGEN und HUBER zeigten, daß

der Deuterium-Einbau mit Deuterio-fluorsulfonsäure bei  $-70^{\circ}\text{C}$  im Verhältnis 75 : 25 in endo- bzw. exo-Stellung erfolgt (51). Bei der Chlorierung von 1 (Anlagerung des formalen Chlor-kations) beträgt die endo-Stereoselektivität  $\gg 97\%$  (36).

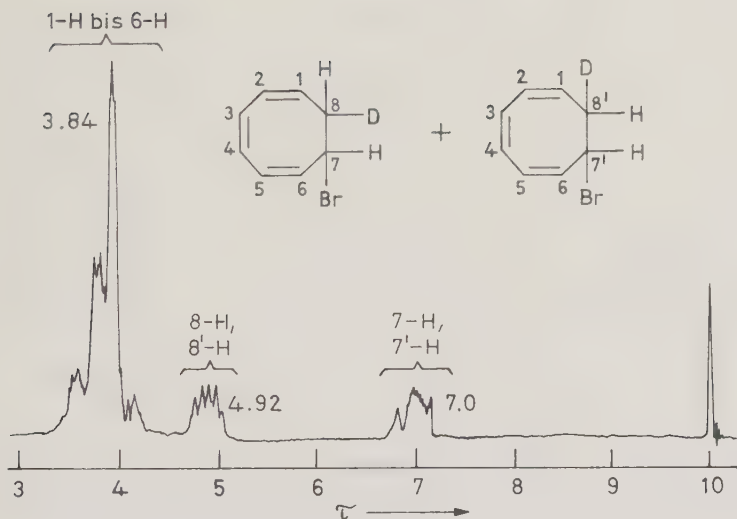


Bei der Umsetzung von Deuteriumbromid in Schwefeldioxid mit 1 bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gelangte ich zu einem Verhältnis von endo- zu exo-Deuterio-homotropylum-bromid (76a bzw. 76b) von 60 : 40. Abb. 27 zeigt das NMR-Spektrum des Isomergemischs. Die Triplets des endo- und exo-8-H mit ihrer charakteristischen  $\tau$ -Differenz von 5 ppm ermöglichen die quantitative Analyse. Ein gleich zusammengesetztes Gemisch erhielt man, wenn man die Addition statt in Schwefeldioxid in Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchführte, wobei



**Abb. 27**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Isomerengemischs aus 76a und 76b in  $\text{SO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  und 60 MHz

nicht das Homotropylium-ion, sondern cis- und trans-7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-trien (25a) und (25b) isoliert wurden; diese bildeten in flüssigem Schwefeldioxid die Homotropylium-ionen 76a und 76b im Verhältnis von 60 : 40 zurück. Das NMR-Spektrum des Gemischs von 25a und 25b (Abb. 28) zeigt keine getrennten Signale für die beiden Isomeren.



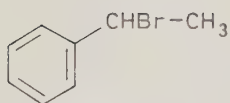
**Abb. 28**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-trien (25a und 25b) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-10^\circ\text{C}$  und 60 MHz

Sowohl NMR- als auch Massenspektrum weisen auf den selektiven Einbau nur eines Deuteriums hin. Das bedeutet, daß die Reaktion von Deuteriumbromid mit 1 so stark exergonisch verlaufen muß, daß sie praktisch irreversibel wird. Gleiches wurde bei der Umsetzung von 1 mit  $\text{D}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{FSO}_3\text{D}$  beobachtet (50,51); für die schwächere Bromwasserstoffsäure ist dieses Verhalten bemerkenswert. Das gleiche exo- zu endo-Verhältnis bei der DBr-Addition in Schwefeldioxid und in Pentan läßt den Schluß zu, daß in beiden Medien die Addition dem gleichen Mechanismus folgt.

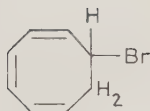
B. Literaturbefunde und mutmaßlicher Mechanismus

WILLSTÄTTER und HEIDELBERGER setzten erstmals Cyclooctatetraen mit Bromwasserstoff in Eisessig um (52). Das Produkt wurde später von REPPE und Mitarbeitern als  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24) identifiziert (19). GANELLIN und PETTIT vermuteten eine Protonierung des Cyclooctatetraens zum Cyclooctatrien-kation als einleitenden Schritt; dieses Kation sollte unter Wagner-Meerwein-Umlagerung ein Cycloheptatrienmethyl-kation ergeben, welches seinerseits unter Aromatisierung zum Styrol umlagern sollte. Anschließende Bromwasserstoff-Addition ergäbe dann 24 (17).

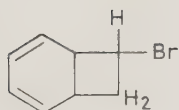
A priori könnte man auch an folgenden Mechanismus denken: 7-Brom-cyclooctatrien (25), aus der HBr-Addition an 1 hervorgehend, könnte im Rahmen eines conrotatorischen electrocyclischen Gleichgewichts den Ring öffnen zum 1-Brom-octa-1,3,5,7-tetraen (77). Ein solches Gleichgewicht wurde für cis- und trans-7,8-Dimethylcycloocta-1,3,5-trien von DAHMEN nachgewiesen (53) und in seiner Lage bestimmt. Ein Triensystem in 77 könnte unter disrotatorischem Ringschluß das Cyclohexadien-Derivat 78 bilden. Dieses sollte unter Eliminierung in Styrol übergehen, welches seinerseits durch Bromwasserstoff-Addition in  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24) übergeführt wird.



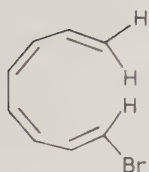
**24**



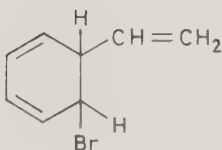
**25**



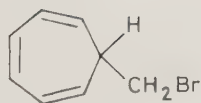
**26**



**77**



**78**

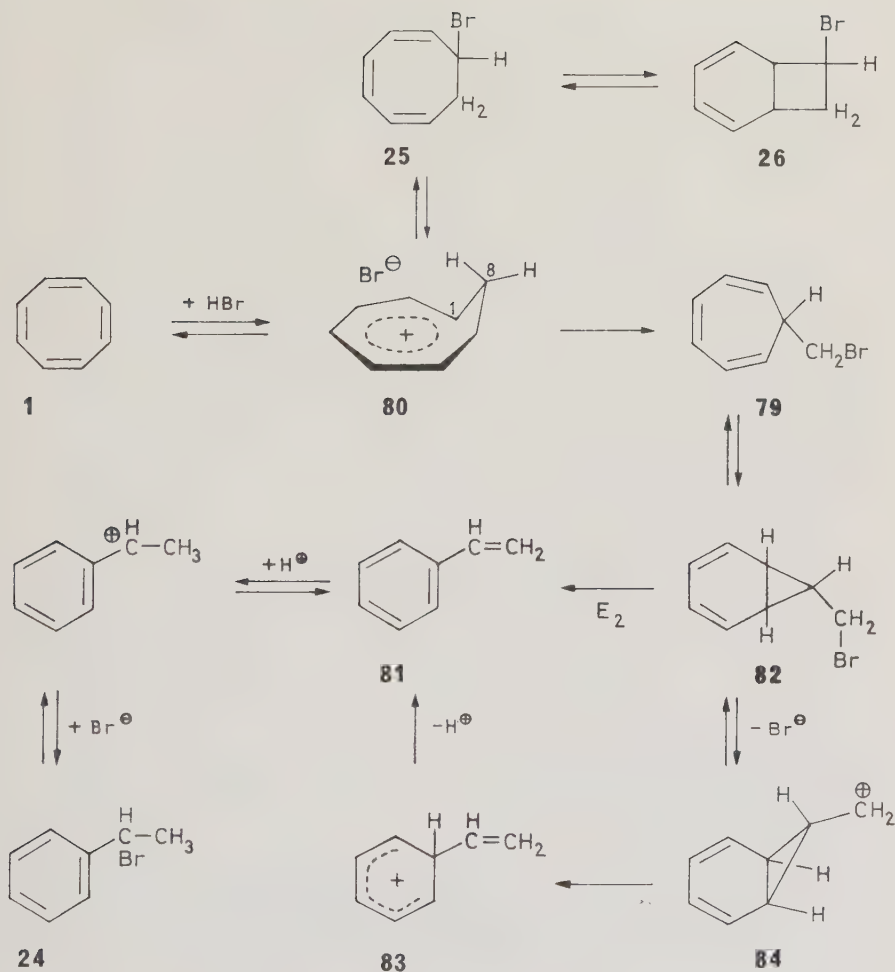


**79**

v.FRAUNBERG schloß diesen Reaktionsweg aus (54). Während electrocyclische Reaktionen nur einen geringen Lösungsmittelleffekt aufweisen, wurde für die Umlagerung von 25, bzw. eines Gemischs der Valenztautomeren 25 und 26, qualitativ eine starke positive Abhängigkeit von der Solvenspolarität gemessen. Dies deutet auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit Ladungstrennung hin. Bei der kinetischen Verfolgung der Reaktion in Dioxan wies v.FRAUNBERG nach, daß die Gesamtgeschwindigkeit dem Gesetz für Folgereaktionen erster Ordnung gehorcht. Der relativ langlebigen Zwischenstufe wurde die Struktur des 7-Brom-methyl-cyclohepta-1,3,5-triens (79) zugeschrieben. Die Umlagerung von 25 (und 26) bei 130°C unter reduziertem Druck erlaubte die Isolierung von Styrol. Durch Kreuzungsversuche mit zugesetztem  $\alpha$ -Deuterio-styrol in Acetonitril bei Normaldruck wurde das Auftreten des Styrols als Zwischenstufe bestätigt.

GASTEIGER wies nach, daß die Umlagerung vom Monocyclus 25 ausgeht; dieser steht bekanntlich bei erhöhter Temperatur im Gleichgewicht mit dem Bicyclus 26. Löste man ein Gemisch aus 25 und 26 in Schwefeldioxid, so bildet 25 das Homotropylium-bromid, während 26 als Bicyclus erhalten bleibt. Bei  $-5^{\circ}\text{C}$  verschwand das homoaromatische Ion mit einer Halbwertszeit von ca. 6 min unter Bildung von 79 und 24, während sich 26 nicht veränderte (9). Der Nachweis des Homotropylium-bromids in flüssigem Schwefeldioxid läßt dieses als Zwischenstufe vermuten.

Meine Untersuchungen bestätigen den im nachstehenden Reaktionsschema skizzierten Weg, der in wesentlichen Schritten schon von v.FRAUNBERG und GASTEIGER diskutiert wurde. Aus dem mobilen elektrocyclischen Gleichgewicht heraus geht 25 in das Homotropylium-bromid (80) über. Während ein rascher nucleophiler Angriff des Bromids an C-1 oder C-7 des Homotropylium-ions zu 25 zurückführt, liefert ein Angriff am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten 8-Kohlenstoffatom irreversibel unter Ringkontraktion 79. Dieser nucleophile Angriff auf ein gesättigtes Kohlenstoffatom, bei dem die austretende Gruppe einen in Umlagerung begriffenen Kohlenstoffrest darstellt, erscheint zunächst ungewöhnlich. Eine Analogie bieten nucleophile Reaktionen an Cyclopropanen, bei denen unter Bromid-ion-Angriff eine C-C-Bindung gespalten wird (55). Daß das Bromid-ion aktiv an der Ringeinschnürung 80  $\rightarrow$  79 beteiligt ist, geht daraus hervor, daß das Homotropylium-ion längeres Erhitzen in Schwefelsäure auf über  $50^{\circ}\text{C}$  unverändert übersteht (9).



Das Cycloheptatrien-Derivat 79 ist ebenfalls thermo-  
 labil. Bekanntlich stehen Cycloheptatriene mit Norcaradi-  
 enen im mobilen Gleichgewicht (56-59). Aus den Versuchen von  
 HENTSCHEL (60) ist bekannt, daß die Gleichgewichtseinstel-

lung beim Grundkörper über eine Aktivierungsschwelle  $<6$  kcal/mol abläuft. Auf eine Valenzisomerisierung nach 82 folgt eine möglicherweise synchrone Eliminierung zu Styrol (81). Diese Umlagerung kann man sich auch mehrstufig über das Kation 84 vorstellen. Eine anschließende Cyclopropylcarbinyl- Allylcarbinyl-Umlagerung ergibt das Kation 83, welches unter Deprotonierung in 81 übergeht. Cyclopropyl-Reste vermögen bekanntlich Carbokationen gut zu stabilisieren (61-63). Meine Untersuchungen lassen mich einen synchronen Prozeß 82  $\rightarrow$  81 bevorzugen. Auf der letzten Stufe führt Bromwasserstoff-Addition zum gefundenen  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24).

KOHEN und WEININGER (64) schlugen für die Umlagerung von 7-Trichlormethyl-cycloheptatrien, die zu  $\beta,\beta$ -Dichlorstyrol führt, einen konzertierten Mechanismus vor, während SARGENT, LOWRY und REICH (65) für die Solvolyse des 3,5-Dinitrobenzoats des 7-Hydroxymethyl-cycloheptatriens, die zu Styrol führt, einen zweistufigen Mechanismus postulierten.

In den folgenden Kapiteln werden experimentelle Beweise für die einzelnen Stufen zusammengetragen.

### C. Lösungsmittelabhängigkeit und Methanolyse

In den Reaktionen 25  $\rightarrow$  79 und 79  $\rightarrow$  24 kommen jeweils Teilschritte mit Ladungstrennung vor; die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse seien mit

$k_1$  und  $k_2$  bezeichnet. Beide Prozesse sollten daher auf die Lösungsmittelpolarität positiv ansprechen. Dies ist auch der Fall. In flüssigem Schwefeldioxid findet sich das Gleichgewicht  $25 \rightleftharpoons 80$  ganz auf die Seite des Homotropylium-bromids verschoben: der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt geht von 80 aus. Während in Schwefeldioxid die Bildung des Brommethyl-cycloheptatriens schon bei  $0^\circ\text{C}$  rasch verläuft, muß man in Nitromethan oder Eisessig auf  $50^\circ\text{C}$  oder in dem weniger polaren Dioxan gar auf  $110^\circ\text{C}$  erwärmen, um in einen gut meßbaren Geschwindigkeitsbereich zu gelangen. Das Verhältnis  $k_2 : k_1$  änderte sich dagegen nach meinen Beobachtungen über diesen Polaritätsbereich hinweg nur sehr wenig. In Dioxan bei  $110^\circ\text{C}$  beträgt es 1.25 in Nitromethan bei  $50^\circ\text{C}$  0.85 und in Eisessig bei  $50^\circ\text{C}$  1.1. Der Wert für Nitromethan ist infolge Nebenreaktionen nicht zuverlässig.

Ging man zu stärker nucleophilen Lösungsmitteln wie Methanol über, so unterdrückte die irreversible Reaktion des Homotropylium-ions mit Methanol den Angriff des Bromid-ions am 8-Kohlenstoffatom. Die Reaktion von 25 mit Methanol war selbst bei  $-10^\circ\text{C}$  in 2 min vollständig abgelaufen. Der entstehende Bromwasserstoff wurde bei dieser



Reaktion wie bei der Methanolyse von 7,8-Dichlorcycloocta-1,3,5-trien (siehe weiter unten) durch methanolische Natriummethylat-Lösung neutralisiert. Nach Destillation erhielt ich 64 % 7-Methoxycycloocta-1,3,5-trien (86) im Gemisch mit seinen Valenztautomeren 85, das durch einen Vergleich des NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe (9) identifiziert wurde.

D. Nachweis des 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-triens als Zwischenstufe

Bei der Verfolgung des Ablaufs der Reaktion 25  $\rightarrow$  24 trat eine Zwischenstufe auf, der v.FRAUNBERG die Struktur des 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-triens (79) zuschrieb (54). Meine Bemühungen, 79 unabhängig aus 7-Hydroxymethyl-cyclohepta-1,3,5-trien, dessen Tosylat oder Mesylat darzustellen, schlugen fehl. Wenn überhaupt Reaktion eintrat, wurden nur Harze oder Styrol und  $\alpha$ -Bromäthylbenzol isoliert.

1. Isolierung

Wurde die Reaktion 25  $\rightarrow$  24 nach Teilumsatz unterbrochen, dann konnte zwar das Isomerenpaar 25 und 26 destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden; eine Trennung der leichter flüchtigen Komponenten 79 und 24 ließ sich aber nicht mehr erzielen. Das Abbrechen der Reaktionsfolge 79  $\rightarrow$  24 auf der Stufe des Styrols bot eine elegante Möglichkeit der Reindarstellung von 79. Um den bei der Styrol-Bildung entstehenden Bromwasserstoff abzu-

fangen, führte ich die Umsetzung von 25 durch 6 stündiges Erwärmen in Dioxan im verschlossenen Kolben bei 120°C in Gegenwart von Dinatriumphosphat durch. Die Reaktion blieb damit auf der Stufe des Styrol stehen, das leicht von 79 abgetrennt werden konnte. Die Ausbeute an destilliertem NMR- und analysenreinem 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (79) betrug 24 %.

Die Ähnlichkeit des NMR-Spektrums (Abb. 29) von 79 mit den Spektren des entsprechenden Alkohols und dessen Mesylats (Abb. 30) stützte die Struktur (Tab. 13). In

Tab. 13 Chemische Verschiebungen einiger Cyclohepta-1,3,5-trien-(7)-methyl-Derivate in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

| Signale                   | $\tau$ -Werte bei |         |         |
|---------------------------|-------------------|---------|---------|
|                           | Bromid            | Alkohol | Mesylat |
| 3-H, 4-H "Triplett"       | 3.30              | 3.40    | 3.37    |
| 2-H, 5-H Multiplett       | 3.73              | 3.85    | 3.75    |
| 1-H, 6-H "Doppeldoublett" | 4.67              | 4.77    | 4.77    |
| 7-H Multiplett            | 7.73              | 8.07    | 7.79    |
| $-\text{CH}_2-$ Doublett  | 6.40              | 6.22    | 5.64    |

79 zeigt bei  $\tau 3.30$  ein triplett-ähnliches Signal die beiden olefinischen Protonen 3- und 4-H an. Bei 3.73 steht ein Multiplett für die olefinischen Protonen 2- und 5-H. Das Doppeldoublett bei 4.67 geht auf die 1- und 6-ständigen Protonen zurück; das 7-H bei  $\tau 7.73$  ist zu einem Multiplett aufgespalten, dessen Quintuplett-Ähnlichkeit

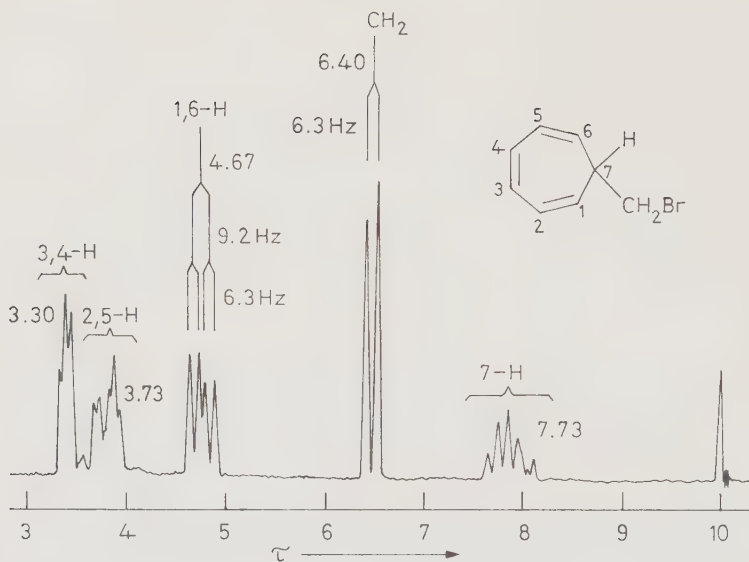


Abb. 29 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (79) in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz

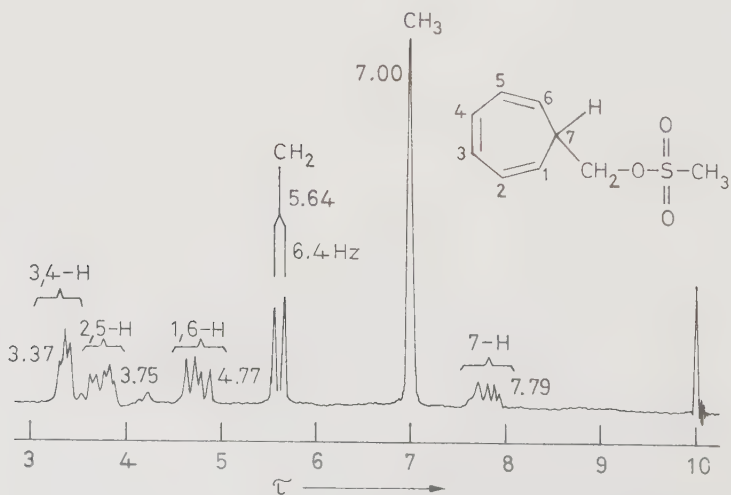


Abb. 30 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Cyclohepta-1,3,5-trien-7-yl-methylmesylat in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz

J-Werte für die vier vicinalen Protonen in gleicher Größenordnung vermuten läßt. Die Methylengruppe bei 6.40 wird durch 7-H mit 6.3 Hz zu einem Dublett aufgespalten.

## 2. Weiterreaktion zu Benzol-Derivaten

Erwärmte man 79 in Dioxan (110°C), Nitromethan (50°C) oder Essigsäure (50°C) so erhielt man in 84- bis 97-proz. Ausbeute  $\alpha$ -Bromäthylbenzol. Führt man die Reaktion in 12 Äquivalenten deuterierter Essigsäure durch, so fand man nach 12 Stunden bei 50°C im Produktgemisch neben 17 % D<sub>0</sub>- 64 % D<sub>1</sub>- und 17 % D<sub>2</sub>-24. Dabei kommt es zum D-Einbau in  $\beta$ -Stellung des  $\alpha$ -Bromäthylbenzols, wie das NMR-Spektrum zeigt. Der H/D-Austausch dürfte auf der Stufe des Bromwasserstoffs stattfinden, der bei der Bildung des Styrols freigesetzt wird. Der Eintritt von mehr als einem D-Atom legt nahe, daß die Addition von DBr an 81 reversibel verläuft.

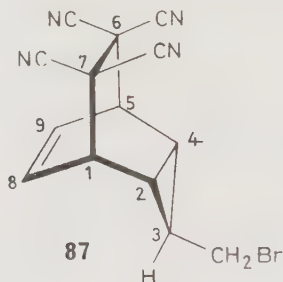
Führt man die Umlagerung von 79 in Gegenwart von Lithiumacetat in Tetradeuterio-essigsäure durch, so gelangte man quantitativ zu Styrol.

## 3. Das Tetracyanäthylen-Addukt des 7-Brommethyl-cycloheptatriens und seine unabhängige Synthese

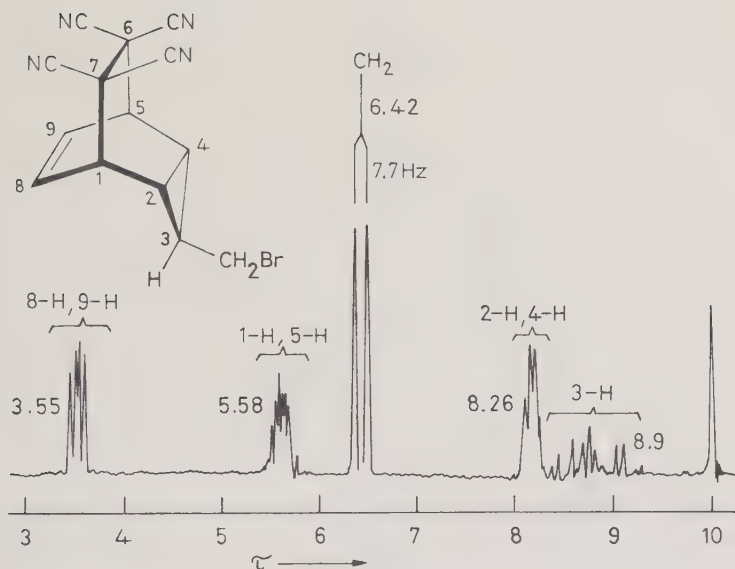
Wie oben schon bemerkt, gelang die unabhängige Synthese von 79 nicht. Zur strukturellen Sicherung von 79 wurde neben der NMR-Analyse eine Zusammenführung von 79 und von Cycloheptatrien-7-carbonsäureester, dem wohlbekannten BUCH-

NER-Ester (66, 67) zu einem gemeinsamen Produkt angestrebt.

Ließ man Tetracyanäthylen mit 79 bei Raumtemperatur reagieren, so erhielt man nach Entfernen des überschüssigen Tetracyanäthylens das Addukt 87 in 46-proz. Ausbeute. Bekanntlich bilden Cycloheptatrien-Derivate keine DIELS-ALDER-Addukte, die sich vom Monocyclus ableiten, da dieser nicht über ein geeignetes quasiplanares Diensystem verfügt. Dagegen besitzen die im Gleichgewicht stehenden Norcaradien-Derivate ein solches.



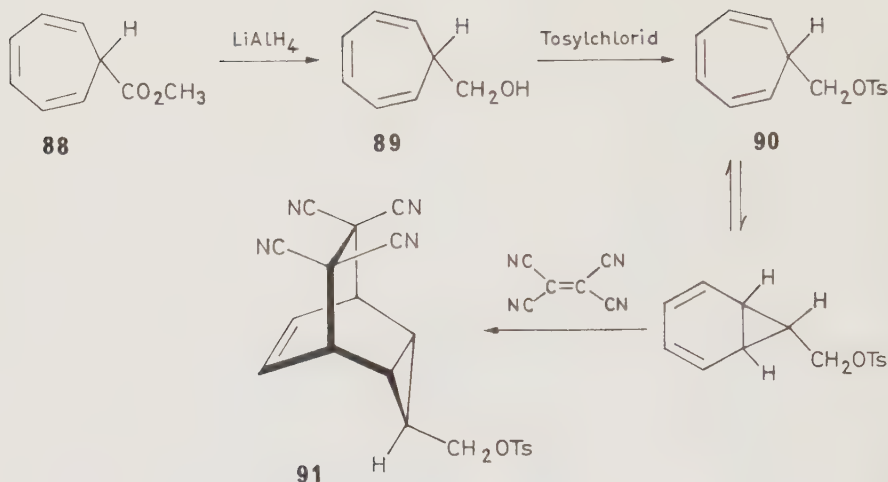
Das NMR-Spektrum (Abb. 31) gibt Aufschluß über die Struktur des Addukts. Bei  $\tau$  3.55 findet man den AA'-Teil eines AA'BB'-Spektrums für die olefinischen Protonen 8- und 9-H, während die Brückenkopfprotonen (1- und 5-H) bei  $\tau$  5.58 Anlaß zu einem Multiplett geben. Das Dublett bei 6.42 mit  $J = 7.7$  Hz steht für die Methylenprotonen, die durch das 3-H aufgespalten werden. Die Cyclopropanprotonen 2- und 4-H erscheinen als Multiplett bei  $\tau$  8.26, während 3-H als breites Multiplett bei  $\tau$  8.91 auftritt.



**Abb. 31** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6,6,7,7-Tetracyan-tricyclo-[4.2.1.0<sup>2.4</sup>]non-8-enyl-(3)-methylbromid (87) in d<sub>6</sub>-Aceton bei 60 MHz

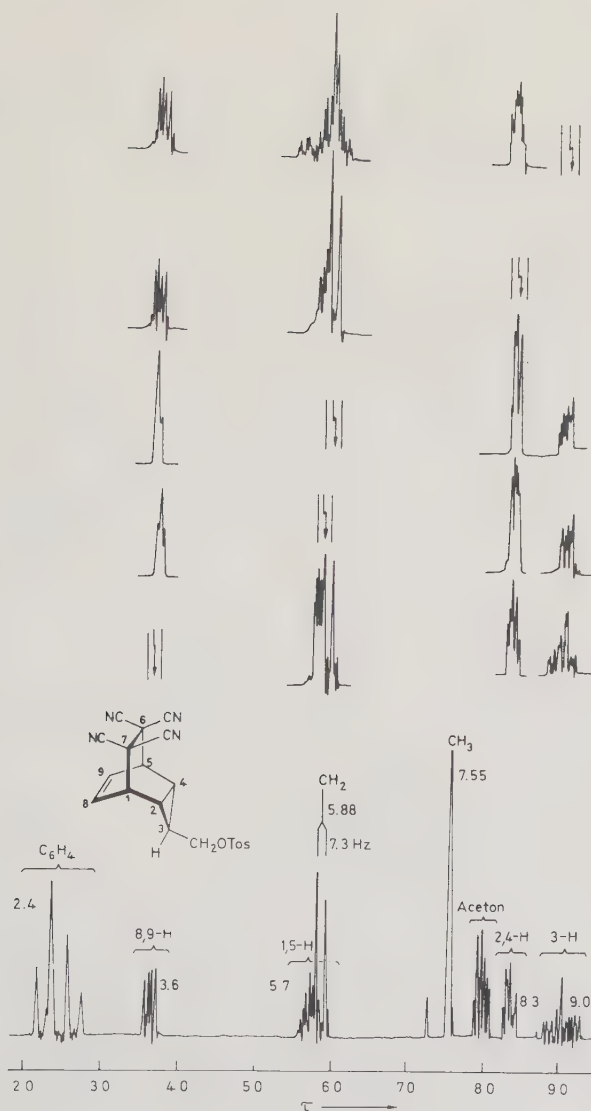
Das Spektrum von 87 ist dem von 91, dem Addukt aus 7-Tosyloxymethyl-cyclohepta-1,3,5-trien und Tetracyanäthylen, ähnlich.

7-Hydroxymethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (89) geht aus dem BUCHNER-Ester (88) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hervor (54, 67). Mit Toluolsulfochlorid in Pyridin bei 0°C gewann man daraus das Tosylat 90 zu 80 % (54). Das NMR-Spektrum seines Tetracyanäthylen-Addukts 91 (Abb. 32) weist bei τ 3.64 das Signal der olefinischen Protonen



auf. Das Multiplett bei  $\tau$  5.7 für die Brückenkopfprotonen (1- und 5-H) wird überlagert vom Dublett der Methylenprotonen bei  $\tau$  5.88 mit  $J = 7.3$  Hz. Das aromatische Methyl erscheint bei  $\tau$  7.55 als scharfes Singulett. Die Cyclopropanprotonen geben Anlaß zu zwei Multipletts bei  $\tau$  8.1 - 8.4 (2- und 4-H) und 8.6 - 9.2 (3-H). Durch Doppelresonanz-Messungen gelang es zwar nicht, die einzelnen Kopplungskonstanten zu ermitteln, jedoch konnte qualitativ auf bestehende Kopplungen geschlossen werden (Abb. 32).

Behandelte man 91 in absol. Dimethylsulfoxid mit Lithiumbromid, bei  $70^\circ\text{C}$ , so erhielt man das Addukt 87, wie Misch-Schmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum zeigen. Damit sind die von 79 und vom BUCHNER-Ester ausgehenden Reihen zusammengeführt.



b. 32 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6,6,7,7-Tetracyan-tricyclo[4.2.1.0<sup>2.4</sup>]-non-8-enyl-3-methyltoluolsulfonat (91) in d<sub>6</sub>-Aceton bei 60 MHz

## E. Kinetische Befunde

### 1. Überführung des 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-triens in Derivate des Benzols

#### a. Methodisches

Zur Messung der Geschwindigkeit der Umlagerung der 7-Brommethyl-Verbindung 79 in  $\alpha$ -Bromäthylbenzol wurde die NMR-Analyse benützt. In einem NMR-Röhrchen schmolz man eine ca. 10-proz. Lösung von 79 im jeweiligen Lösungsmittel ein. Nach definierten Reaktionszeiten wurde die Gehaltsbestimmung durch das Maschinenintegral des Fünf-Pro-

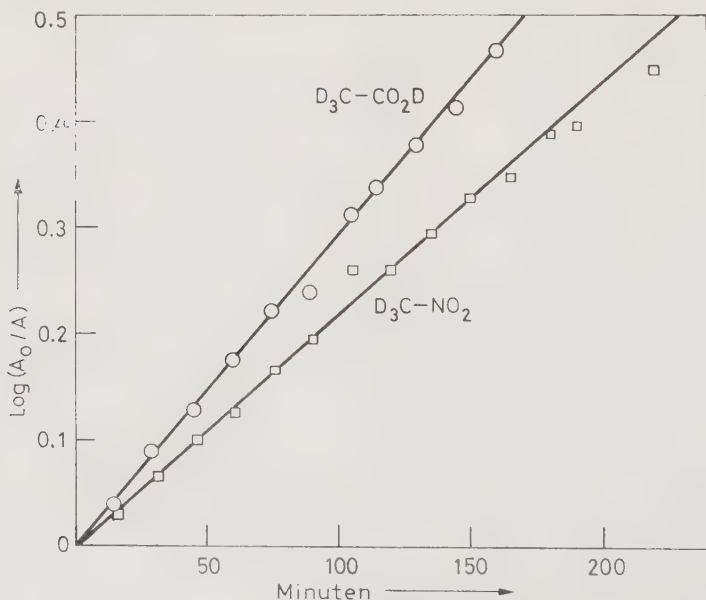


Abb. 33 Kinetik der Umlagerung des 7-Brommethyl-cycloheptatriens (79) zu 24 in Nitromethan und Eisessig bei 50.0°C

tonen-Multipletts bei  $\tau$  2.83 von 24 (B) und des Zwei-Protonen-"Tripletts" bei  $\tau$  3.30 von 79 (A) vorgenommen. Zum Ausgleich der verschiedenen Protonenzahl wurde A mit 5 und B mit 2 multipliziert. Da die Reaktion nahezu quantitativ verläuft, darf man  $5A + 2B = 100\%$  setzen.  $5A/(5A+2B)$  ergibt den Prozentanteil des Cycloheptatrien-Derivats 79.

Bei der kinetischen Untersuchung mit Lithiumacetat störten die olefinischen Protonen des Styrols das "Triplet" von 79; in diesem Fall wurde das  $\text{CH}_2$ -Dublett bei  $\tau$  6.40 zur Gehaltsbestimmung von 79 herangezogen. Das Fünf-Protonen-Multiplett bei  $\tau$  2.83 diente zur Bestimmung des Styrols.

Trug man gemäß Gl. (1)  $\log A_0/A$  gegen die Zeit auf, so erhielt man Geraden, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante ermittelt wurde (Abb. 33 und 34).

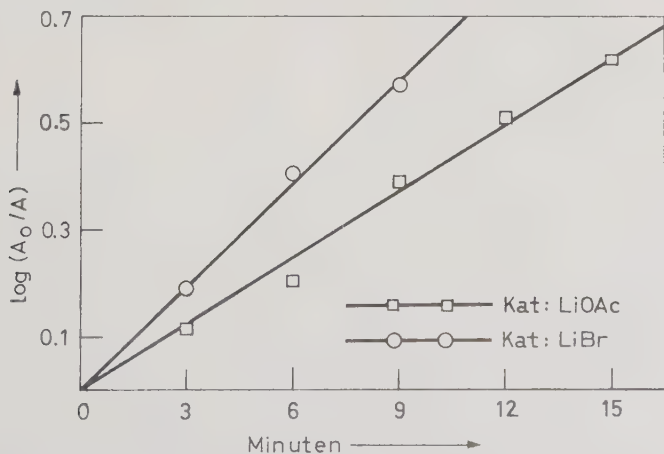


Abb. 34 Kinetik der Umlagerung des 7-Brommethyl-cycloheptatriens (79) in Essigsäure in Gegenwart von Lithiumacetat oder Lithiumbromid bei  $50.0^\circ\text{C}$

b. Lösungsmittelabhängigkeit

Für eine Reaktion mit Ladungstrennung im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts ist eine Abhängigkeit von der Solvenspolarität zu erwarten. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 14 für drei Lösungsmittel aufgeführt. In Eisessig ist die Reaktion 1.3 mal so rasch wie in Nitromethan. Beides sind hochpolare Solventien; der Unterschied im  $E_T$  (43) beträgt 4.8 kcal/mol. Im weniger polaren Dioxan erreicht man erst bei 110°C die Bruttokonstante des Eisessigs bei 50°C. Bei

Tab. 14 Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung des 7-Brommethyl-cycloheptatriens (79) zu 24 in verschiedenen Lösungsmitteln

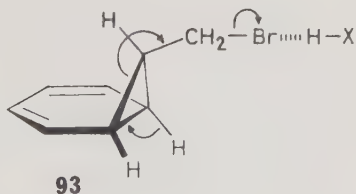
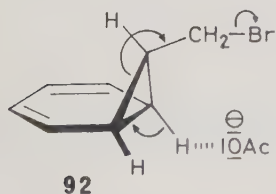
| Lösungsmittel | $E_T$<br>$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | $T^\circ\text{C}$ | $10^4 \cdot k_2$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | Halbwertszeit (min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|---------------|-------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Dioxan        | 36.0                                      | 110.0             | 1.12                                    | 103                 | 77                      |
| Nitromethan   | 46.3                                      | 50.0              | 0.87                                    | 133                 | 70                      |
| Essigsäure    | 51.1                                      | 50.0              | 1.10                                    | 105                 | 78                      |

der Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens (2) bei der eine ionische Zwischenstufe durchlaufen wird, beträgt der Beschleunigungsfaktor bei gleichem Unterschied des  $E_T$ -Wertes der Lösungsmittel 11.2 (Cyclohexan,  $E_T = 31.2$ , Dioxan, 36.0) und ist damit größer. Das experimentelle Material ist unzureichend zur Unterscheidung eines  $E_1$ -Mechanismus und eines  $E_2$ -Weges mit partieller Ladungstrennung. Auch die Möglichkeit, daß die Bromwasserstoff-Eliminierung 82

→ Styrol nicht der langsamste Teilschritt der Folge ist, kann nicht ausgeschlossen werden.

### c. Katalyse

Nahm man die Reaktion in Gegenwart von Säuren (HBr und HCl), Base (LiOAc) oder Neutralsalz (LiBr) vor, so wurde die Geschwindigkeit des Übergangs von 79 in  $\alpha$ -Bromäthylbenzol oder Styrol vergrößert (Tab. 15). Nimmt man an, daß die Öffnung des Cyclopropanrings in 82 mit der Bindungslösung des Broms und Protons synchron erfolgt, also nach Art einer E2-Reaktion, so würde die Base - der Übergangszustand 92 illustriert dies - die Aktivierungs-



schwelle erniedrigen. Die Säure hingegen würde durch H-Brückenbildung die Nucleofugie des austretenden Bromids erhöhen, wie in 93 dargestellt.

Problematisch ist die starke Beschleunigung, die von 1.1 Moläquiv. Lithiumbromid ausgelöst wird; es ist der höchste k-Wert der Tab. 15. Man könnte auch hier an eine spezifische elektrophile und nucleophile Katalyse der Eliminierung nach Art der Formelbilder 93 und 92 denken. Auch ein Effekt der Erhöhung der Ionenstärke des

Mediums ist zu diskutieren.

Tab. 15 Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für den Übergang des 7-Brommethyl-cycloheptatriens (79) in Derivate des Benzols in Essigsäure mit Zusätzen bei 50.0°C

| Zusatz | Mol-% | $10^4 k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Halbwerts-<br>zeit (min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|--------|-------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| ohne   |       | 1.1                            | 105                      | 78                      |
| HBr    | 9     | 2.9                            | 39.8                     | 76                      |
| HCl    | 54    | 20                             | 5.8                      | aus Folgereakt.         |
| LiOAc  | 110   | 17.3                           | 6.7                      | 87                      |
| LiBr   | 110   | 24.7                           | 4.7                      | 87                      |

## 2. Die Kinetik der Umlagerung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-triens

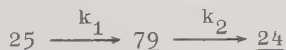
### a. Die Umsatzkurven des Folgesystems unter Variation des Lösungsmittels

Im ersten Teil des Reaktionsgeschehens, dem Übergang von 7-Brom-cyclooctatrien (25) in das 7-Brommethyl-cycloheptatrien (79), treten unbekannte Nebenreaktionen auf, welche die Ausbeute an  $\alpha$ -Bromäthylbenzol bzw. Styrol absinken lassen. Die höchste Ausbeute wurde bislang mit 70 % beim Erwärmen von 25 ohne Lösungsmittel auf 130°C erreicht (54).

Man erwärmte 25 im NMR-Röhrchen und ermittelte zu bestimmten Zeiten die Konzentration von (25 + 26) sowie von 79 und 24. Die Meßpunkte ergaben beim Auftragen gegen die

Zeit das Bild eines Paares von Folgereaktionen erster Ordnung. Die Signale für  $(\underline{25} + \underline{26})$  waren durch die entstehenden Nebenprodukte gestört. Man ermittelte deshalb die Konzentration des Ausgangsmaterials nicht durch direkte Integration der Signale bei  $\tau$  3.9, sondern aus der Differenz von  $(\underline{25} + \underline{26})_0$  und der Summe von  $(\underline{24} + \underline{79})_t$ . Da die Reaktion nicht quantitativ abläuft, wird nur der Teil gemessen, der tatsächlich von  $(\underline{25} + \underline{26})$  nach  $\underline{79}$  und  $\underline{24}$  führt. Die Anfangskonzentration  $(\underline{25} + \underline{26})_0$  wird demnach gleich der Endkonzentration von  $\underline{24}$  gesetzt, wobei angenommen wird, daß die Reaktion  $\underline{79} \rightarrow \underline{24}$  quantitativ abläuft, eine Annahme, die durch die vorhergehenden Untersuchungen gerechtfertigt erscheint. Beispielsweise lieferte die Umlagerung von  $\underline{25}$  in Essigsäure 66 %  $\underline{24}$ , wie die Abb. 36 verrät.

Trug man nun  $\log (\underline{25} + \underline{26})_0 / (\underline{25} + \underline{26})_0 - (\underline{79} + \underline{24})_t = \log A_0/A$  gegen die Zeit auf, so erhielt man Geraden, aus deren Steigung die Bruttokonstante  $k_1$  ermittelt wurde (Abb. 35). A priori war nicht klar, ob die in Essigsäure 34 % ausmachenden Nebenreaktionen als Simultanreaktion von  $\underline{24}$  ausgehen oder ob sich das Reaktionssystem erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt innerhalb der Umlagerung  $\underline{25} \rightarrow \underline{79}$  verzweigt. Im ersteren Fall dürfte man nur 66 % des aus Abb. 35 ermittelten  $k_1$ -Werts für den Gesamtprozeß  $\underline{25} \rightarrow \underline{79}$  ansetzen, da bei Parallelreaktionen erster Ordnung in jedem der Zweige die Summe beider Konstanten gemessen wird. Weiter unten wird das Folgesystem



analysiert. Man gelangt nur dann zu vernünftiger Überein-

stimmung mit dem unabhängig gemessenen  $k_2$  (S.106), wenn man den  $k_1$ -Wert aus Abb. 35 unvermindert einsetzt. Das bedeutet, daß die Nebenreaktionen erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt innerhalb des Prozesses  $\underline{25} \rightarrow \underline{79}$  auftreten.

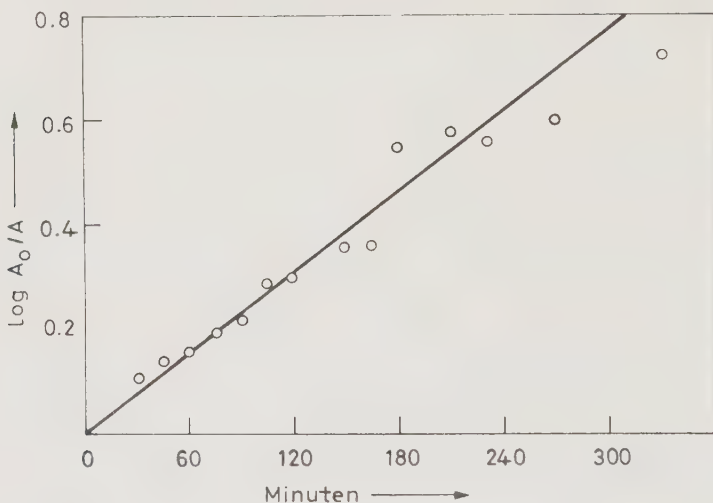


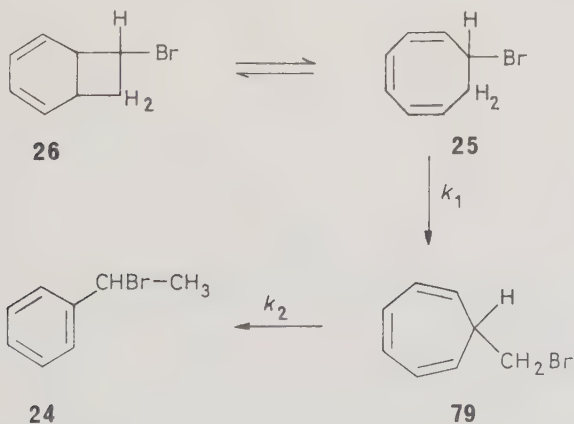
Abb. 35 Kinetik des Brom-cyclooctatriens in Essigsäure bei 50.0°C

Bei der Betrachtung der Reaktion  $\underline{25} \rightarrow \underline{79}$  weist wohl in nicht allzu polaren Solventien die Bildung des Homotropylium-ions  $\underline{80}$  den größten Energiebedarf auf. Auf der Stufe des Homotropylium-ions, das mit  $k'_1$  gebildet wird, tritt nun eine Konkurrenz auf; einmal wird mit  $k'_{-1}$   $\underline{25}$  zurückgebildet, zum zweiten entsteht durch Bromid-Angriff an C-8 mit  $k_8$  das Cycloheptatrien-Derivat  $\underline{79}$  und zum dritten starten von hier unbekannte Nebenreaktionen mit  $k_n$ . Dieser Kon-

kurrenz wird ein Partitionskoeffizient, mit dem  $k_1'$  multipliziert wird, gerecht. Die neue Bruttogeschwindigkeits-Konstante  $k_1$  ist demnach:

$$k_1 = k_1' \cdot \frac{k_8}{k_{-1} + k_8 + k_n} \approx k_1' \frac{k_8}{k_{-1}}$$

Ist nun  $k_{-1}$  wesentlich größer als  $k_8$  und  $k_n$ , so können diese beiden Geschwindigkeitskonstanten im Nenner des Partitionskoeffizienten gegenüber  $k_{-1}$  vernachlässigt werden. Die Bruttogeschwindigkeitskonstante  $k_1$  wird dann unabhängig von der Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  der Nebenreaktionen.



Zur Bestimmung von  $k_2$  wurden die Umsatzkurven gezeichnet. Dabei wurden ebenso wie bei der Berechnung von  $k_1$  alle Konzentrationen auf die Endkonzentration von 24 bezogen. Aus den so erhaltenen Umsatzkurven wurde über das Maximum der Zwischenstufe 79 (Konzentration und Zeit) das Verhältnis  $\chi = k_2/k_1$  ermittelt (68). Mit Hilfe eines Rechenprogramms (68a) wurden Umsatzkurven mit den so ermittelten  $k_1$  und  $k_2$ -Werten berechnet. Die nicht exzellente, aber brauchbare

Übereinstimmung der experimentellen Meßpunkte mit den berechneten Kurvenzügen für 79 und 24 zeigt Abb. 36. Sie sollte aber nicht über die große Ungenauigkeit dieser Meßmethode im vorliegenden System hinwegtäuschen. Die eingezeichneten Meßpunkte für (25 + 26) wurden aus der Fläche des Multipletts bei  $\tau$  3.5 - 4.3 gewonnen und dienten nicht zur Berechnung von  $k_1$  oder  $k_2$ . Die indirekt über  $\alpha$  ermittelten  $k_2$ -Werte stimmten mit den separat aus dem zweiten Teilschritt der Reaktion gemessenen Werten überein (Tab.16).

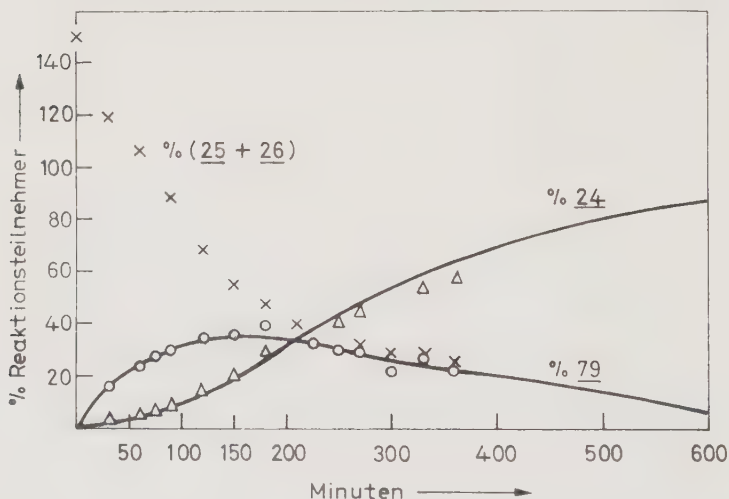


Abb. 36 Umsatzkurve der Umlagerung des Brom-cyclooctatriens in Essigsäure bei 50.0°C; die ausgezogenen Kurven sind berechnet.

Tab. 16 Geschwindigkeitskonstanten des Folgesystems bei der Umlagerung des 7-Brom-cyclooctatriens (25) zu 24 in verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel    | T °C  | aus Folgereaktion                                    |                                                      |                                | von <u>79</u> aus<br>10 <sup>4</sup> k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )<br>gemäß<br>Tab. 14 |
|------------------|-------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  |       | 10 <sup>4</sup> k <sub>2</sub><br>(s <sup>-1</sup> ) | 10 <sup>4</sup> k <sub>2</sub><br>(s <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub> |                                                                                            |
| Dioxan           | 110.0 | 0.8 a)                                               | 1.0 a)                                               | 1.25                           | 1.12                                                                                       |
| Nitromethan      | 50.0  | 1.4                                                  | 1.2                                                  | 0.85                           | 0.87                                                                                       |
| Essigsäure       | 50.0  | 1.0                                                  | 1.1                                                  | 1.1                            | 1.10                                                                                       |
| AcOH/HCl (2.7 M) | 50.0  | 11                                                   | 20                                                   | 1.8                            |                                                                                            |

a) Lit. (54)

#### b. Säurekatalyse

Über die Katalyse des zweiten Reaktionsschritts wurde oben berichtet. Wie beeinflusst die Säure die Bildungskonstante der Zwischenstufe 79? Auch diese wird erhöht, wenn auch in geringerem Maß. Während in 2.7 M Chlorwasserstoff in Eisessig der erste Teilschritt (k<sub>1</sub>) um einen Faktor 11 beschleunigt wird, erhöht sich die Geschwindigkeit des zweiten Teilschritts (k<sub>2</sub>) um das 20fache gegenüber der Reaktion in Essigsäure (Tab. 16). Auch hier muß offen bleiben, ob die Beschleunigung des ersten Teilschritts auf eine spezifische Proton-Katalyse oder auf die Erhöhung der Ionenstärke des Mediums zurückzuführen ist.

#### F. Isomerisierung des 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-triens

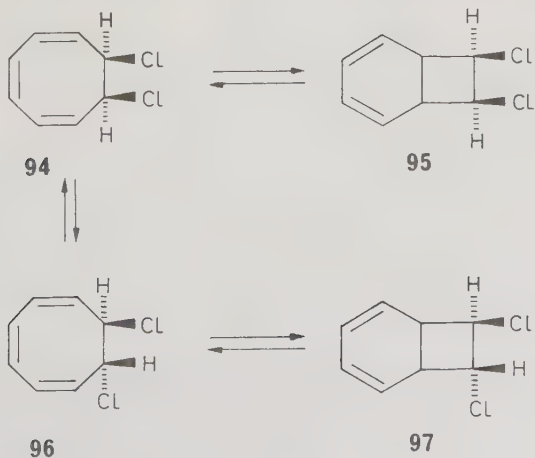
Erwärmte man das cis-trans-Isomerengemisch 25a und 25b, das laut Massenspektrum 4 % nicht deuteriertes 25

enthielt, in Acetonitril auf  $110^{\circ}\text{C}$ , so erhielt man das nach dem vorgeschlagenen Mechanismus der Umlagerung erwartete  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -deuterio-äthylbenzol (73 % D) in 28-proz. Ausbeute, wie an Hand des NMR-Spektrums nachgewiesen.

VII. Die Ringkontraktion des 7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-triens bei der Methanolyse

A. Die Methanolyse des REPPE-Dichlorids

COPE, NELSON und SMITH setzten das REPPE'sche Dichlorid (21), das 7,8-Dichlor-bicycloocta-2,4-dien, mit 2.1 Äquivalenten Natriummethylat in siedendem Methanol um und erhielten in 69-proz. Ausbeute Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethylacetal (19) (16). REPPE's Dichlorid enthält wechselnde Mengen des cis- und trans-Isomeren 95 bzw. 97. Nach dem im Münchner Laboratorium geklärten Mechanismus ist das monocyclische cis-Dichlorid 94 Primärprodukt der Chlorierung von 1, während das bicyclische trans-Dichlorid 97 das thermodynamisch stabilste Isomere ist (69).



BOCHE stellte durch Einsetzen der reinen Dichloride 94, 95 und 97 fest, daß bei 0°C nur das monocyclische Iso-

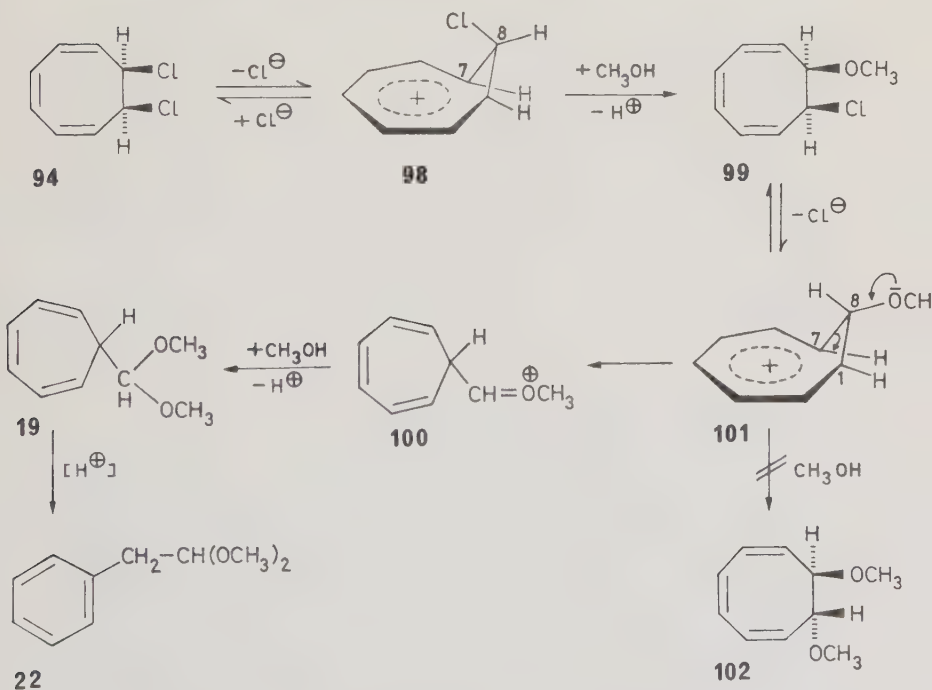
mere 94 mit Methanolat reagiert. Bei der Umsetzung von 95 und 97 in siedendem Methanol wird über das Valenztautomerie-Gleichgewicht der Monocyclus gebildet, der dann abreagiert (70).

#### B. Die Reaktion in Gegenwart von Base

Brachte man cis-7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-trien (94) mit 2 Äquivalenten Natriummethylat in Methanol bei 0°C zur Reaktion, so isolierte man nach 4 Stunden 67 % Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethylacetal (19). Es erhebt sich die Frage, ob das Methanolat-ion oder das Methanol für die Reaktion verantwortlich ist. Um dies zu klären, wurde die Reaktion in der methanolischen Suspension von trockenem Kaliumcarbonat durchgeführt; man erhielt 19 zu 51 %. Verwendete man Dinatriumphosphat als HCl-bindende Base, so stieg die Ausbeute auf 90 %.

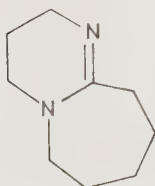
Es sei daran erinnert, daß GASTEIGER bei der Umsetzung des 8-Chlorhomotropylium-hexachlorantimonats in Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat 80 % 19 isolierte (9). Man darf annehmen, daß 94 im polaren Lösungsmittel Methanol zum 8-Chlorhomotropylium-chlorid (98) ionisiert. Wie früher erwähnt, geht 7-Brom-cyclooctatrien in flüssigem Schwefeldioxid rasch in Homotropylium-bromid über. Der nachstehend skizzierte Mechanismus wird damit wahrscheinlich. Das Homotropylium-ion 98 dürfte sich rasch mit dem nucleophilen Methanol zu 7-Chlor-8-methoxycycloocta-

1,3,5-trien (99) vereinigen. Erneute Ionisation unter Verlust des zweiten Chloratoms ergibt 8-Methoxyhomotropylium-chlorid (101). Einer erneuten Umsetzung des letzteren mit Methanol unter Bildung von 102 läuft eine Ringkontraktion von 101 zum Carboxonium-ion 100 geschwindigkeitsmäßig den Rang ab. Diese Ringkontraktion zum Cyclo-



heptatrien-Derivat 100 unter dem Einfluß des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs an C-8 ist das intramolekulare Gegenstück der vom Bromid-ion ausgelösten Ringeinschnürung des Homotropylium-ions (Formelschema S. 93). Der Übergang von 100 in das Dimethylacetal 19 ist trivial.

Cyclische Amidine vom Typ des 1,8-Diaza-bicyclo-[5.4.0<sup>1.7</sup>]undec-7-en (103) sind als wirksame Agentien für die HHal-Abspaltung aus organischen Halogeniden bekannt (71). Behandelte man 94 mit 103 in Methanol bei 0°C, so wurden 13 % des Dimethylacetals 19, 18 % Chlor-



**103**

cyclooctatetraen (8) - dieses geht durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 94 hervor - sowie 19 % Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (22), einem Umlagerungsprodukt von 19, gefunden.

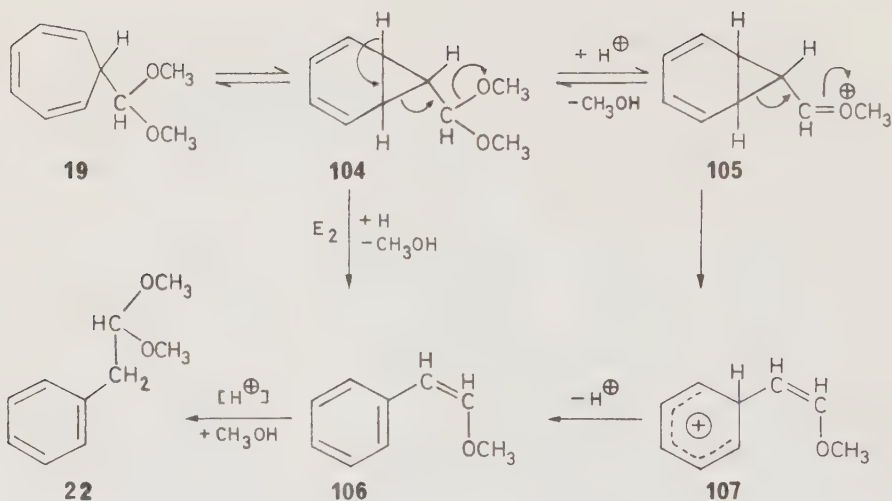
Das Amidin macht die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 94 zu einer mit der Methanolyse konkurrierenden Reaktion. Behandelte man 94 mit 103 in Methylenchlorid bei 0°C, so erhielt man 8 in 65-proz. Ausbeute.

### C. Die Umlagerung in saurem Medium

Die bisher besprochenen Methanolyse-Versuche mit Cyclooctatetraen-dichloriden (94, 95, 97) wurden in Gegenwart einer Base zum Abfangen des Chlorwasserstoffs durchgeführt. Ließ man 94 in Methanol ohne Base bei 0°C reagieren, so erhielt man in 81-proz. Ausbeute Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (22), welches NMR-identisch mit einem unabhängig synthetisierten Produkt (72) war. Nahezu quantitativ wurde 22 gebildet, wenn man das Acetal 19 mit methanolischem Chlorwasserstoff bei 0°C behandelte. Dies legt nahe, daß 19 bei der Methanolyse von 94 in saurem Medium als Zwischenstufe durchlaufen wird.

TSURUTA, TOMISAWA und MUKAI (73) beschrieben kürzlich die Reaktion von 19 mit Eisessig bei 40-80°C, wobei cis- und trans- $\beta$ -Methoxystyrol im 5:1-Verhältnis als Primärprodukte entstehen; diese lagern unter Säurekatalyse Methanol an und gehen in 22 über. Die letztere Reaktion fand ich erheblich von der Stärke der katalytisch wirkenden Säure abhängig. Brachte man 19 in eine 10-vol.-proz. Lösung von Trifluoressigsäure in  $\text{CDCl}_3$  bei 0°C, zeigte ein sofort aufgenommenes NMR-Spektrum bei -50°C ein Gemisch aus  $\beta$ -Methoxystyrol (Hauptmenge cis-Isomeres), Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (3.5 : 1) und Methanol. Nach 10 min bei Raumtemperatur waren die Signale des Methoxystyrols und des Methanols zugunsten der Signale von 22 verschwunden.  $\beta$ -Methoxystyrol tritt also als Zwischenstufe bei der Umlagerung auf.

Den Mechanismus dieser Umlagerung kann man sich wie nachstehend vorstellen. Wie Cycloheptatrien selbst sollte auch 19 in einem mobilen Gleichgewicht mit wenig vom Norcaradien-Derivat 104 stehen (56-59). Auf dieser Stufe löst die Säure Methanol-Abspaltung aus zum Carboxonium 105. Dessen Umlagerung in 107 ist ein Sonderfall der bekannten Cyclopropylcarbinyl-Allylcarbinyl-Umlagerung (vergleiche S. 94). Protonenabgabe schließlich liefert Methoxystyrol (106). Wie bei der Umlagerung des 7-Brommethylcyclohepta-1,3,5-triens bereits ausgeführt, könnte auch die Eliminierung von Methanol aus dem Protonaddukt 104 unter Bildung von 106 synchron verlaufen. Die säurekatalysierte Methanol-Anlagerung führt zum isolierten Produkt.

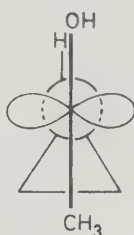


Wie ist nun der ca. 80 % betragende Anteil an cis- $\beta$ -Methoxystyrol im sterischen Ablauf zu erklären? SAREL, YOVELL und SAREL-IMBER (63) untersuchten die Stereochemie der Cyclopropylcarbinyl-Allylcarbinyl-Umlagerung eingehend; sie fanden in den meisten untersuchten Systemen das trans-Allyl-Produkt. So ergibt z.B. die Umsetzung von Cyclopropylmethylcarbinol mit Bromwasserstoff trans-5-Brom-pent-2-en. Bei der mehrstufigen Reaktionsfolge vorstehenden Schemas wird die Stereochemie der Umlagerung auf der Stufe des Carbonium-ions 105 entschieden. Es ist bekannt, daß das leere p-Orbital eines Cyclopropylmethyl-kations bevorzugt die bisektische Form einnimmt (62); in unserem Fall können Cyclopropylrest und Methoxygruppe in s-cis- oder s-trans-Beziehung stehen. Aus NMR-Untersuchungen von

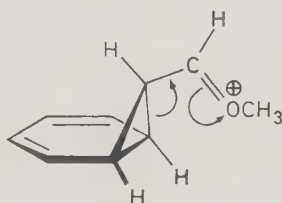
PITTMANN und OLAH (74) am Cyclopropyldimethylcarbinyl-  
kation geht hervor, daß die Methylgruppen Anlaß zu zwei  
gut getrennten Singulettts geben, die durch die cis- und  
trans-Methylgruppe hervorgerufen werden. In der proto-  
nierten Spezies des Cyclopropylmethylketons (108) er-  
scheint hingegen nur ein Singulett für das O-Methyl. Die  
chemische Verschiebung legt nahe, daß in der Vorzugskon-  
formation gemäß 108 cis die OH-Gruppe cis zum Cyclopro-



**108 cis**



**108 trans**



**105a**

panring steht. Nimmt auch für 105 eine solche cis-Kon-  
formation von Sauerstoff-Funktion und dreigliedrigem  
Ring an (Formel 105a), dann sollte bei der Umlagerung  
zwangsläufig cis-Methoxystyrol gebildet werden.

## D. Kinetik der Methanolyse des cis-7,8-Dichlor-cyclo- octa-1,3,5-triens

### 1. Methodisches

Da bei der Methanolyse von 94 Chlorwasserstoff ab-  
gespalten wird, kann das Fortschreiten der Reaktion durch  
Neutralisation mit einer eingestellten Natriummethylat-

Lösung verfolgt werden. Über eine Glaselektrode, die in die Reaktionslösung eintaucht, wurde der pH-Wert gemessen. Der pH-Wert der Lösung schwankte bei diesem Verfahren zwischen pH 5 und 9. Stoppte man bei der Titration die Zeit des Durchgangs bei pH 7, so ließ sich der Versuch an Base und damit das Fortschreiten der Reaktion gegen die Zeit messen. Für die Reaktion der ersten Ordnung gilt das Zeitgesetz:

$$kt = 2.303 \log \frac{B_{\infty}}{B_{\infty} - B_t} \quad (9)$$

$B_{\infty}$  = Gesamtverbrauch der Methanolat-Lösung in ml

$B_t$  = Verbrauch der Methanolat-Lösung zur Zeit  $t$  in ml

Trägt man gemäß Gl. (9) den Methanolat-Verbrauch gegen die Zeit auf, so erhält man Geraden, aus deren Steigung man die Geschwindigkeitskonstante ermittelt (Abb. 37).

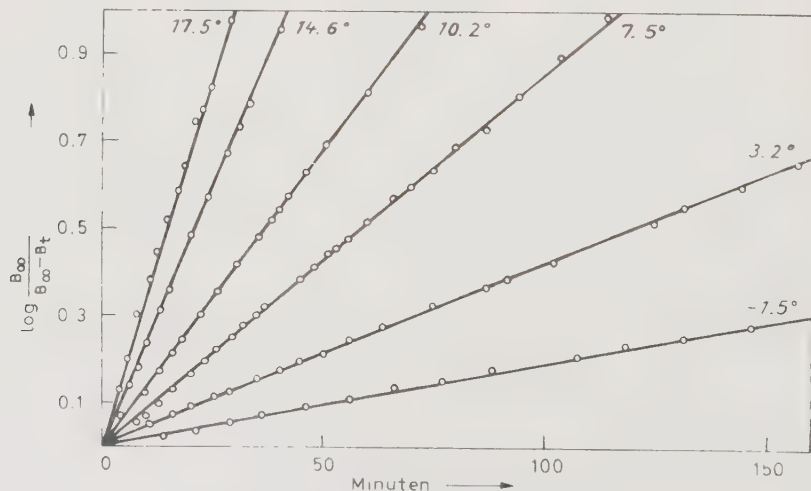


Abb. 37 Kinetik der Methanolyse des cis-7,8-Dichlor-cyclo-octa-1,3,5-triens (94) bei verschiedenen Temperaturen

## 2. Aktivierungsparameter

Die Geschwindigkeitskonstante der Methanolyse und Umlagerung von 94 zu 19 wurde in Methanol bei sechs verschiedenen Temperaturen gemessen (Abb. 38, Tab. 17). Mit Hilfe des Programms ARHEY wurden die Aktivierungsparameter berechnet. Bei einer eingegebenen Unsicherheit von  $\pm 5\%$  in den Geschwindigkeitskonstanten und einer solchen von  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  in der Temperatur erhielt man die in Tab. 17 angegebenen Daten.

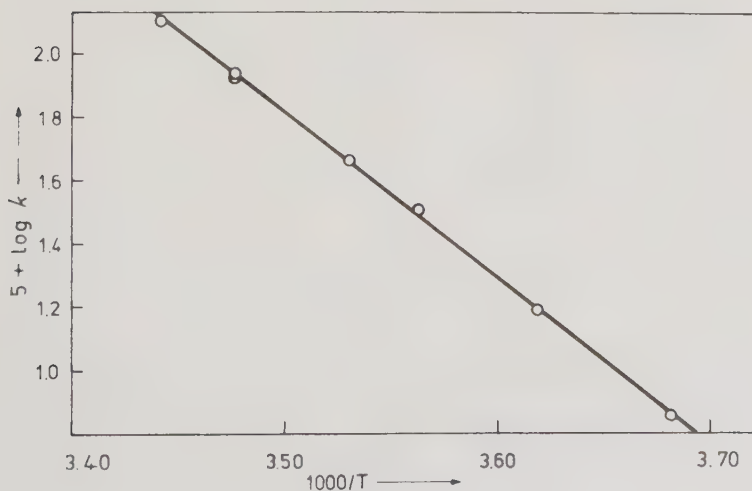


Abb. 38 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Methanolyse von cis-Dichlor-cyclooctatrien (94).

Vermutlich ist die einleitende Ionisation 94  $\rightarrow$  98 der geschwindigkeits-bestimmende Schritt. Allenfalls muß noch der Rückbildung von 94 aus 98 mit einem Partitionskoeffizienten Rechnung getragen werden. Die Reversibilität des zweiten Ionisationsschritts, 99  $\rightarrow$  101, ist nicht gesichert. Möglicherweise findet die Ringkontraktion im Zuge der Ionisation statt, so daß man unmittelbar von 99 zu 100 gelangt. Die zweifache Ringkontraktion bei der Methanolyse von 94 erscheint in ihren Grundzügen gesichert.

Tab. 17 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Methanolyse des 7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-triens bei verschiedenen Temperaturen

| Temp. °C | $10^4 k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Halbwerts-<br>zeit (min) | Messung bis<br>% Umsatz |
|----------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 17.5     | 13.0                           | 8.9                      | 98                      |
| 14.6     | 8.82                           | 13.1                     | 98                      |
| 14.6     | 8.48                           | 13.6                     | 98                      |
| 10.2     | 4.78                           | 24.2                     | 98                      |
| 7.5      | 3.38                           | 34.2                     | 99                      |
| 3.2      | 1.55                           | 74.5                     | 96                      |
| 11.5     | 0.77                           | 150.0                    | 92                      |

| $E_A$<br>(kcal/mol) | log A             | $\Delta H^\ddagger$<br>(kcal/mol) | $\Delta S^\ddagger$<br>(kcal/mol) |
|---------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 24.0<br>$\pm 0.6$   | 15.2<br>$\pm 0.4$ | 23.4<br>$\pm 0.4$                 | 9<br>$\pm 2$                      |

## Experimenteller Teil

### VIII. Allgemeines

#### A. Physikalische Messungen

Kernresonanzspektrometer A-60 der Firma VARIAN für alle 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren; Tetramethylsilan als innerer Standard. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Spektren bei  $+37^\circ\text{C}$  aufgenommen und nach erster Ordnung ausgewertet. Kernresonanzspektrometer HA-60-IL der Firma VARIAN für Entkopplungsversuche im 60 MHz-Bereich. Gerät HA-100 der Firma VARIAN für Doppelresonanzmessung der 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>a)</sup>.

IR-Spektralphotometer, Modell 125, der Firma PERKIN-ELMER.

Massenspektrometer MS 902 der Firma AEI, Manchester.

Analytischer Gaschromatograph: Fraktometer F-20 der Firma PERKIN-ELMER.

Präparativer Gaschromatograph: APG der Firma HUPE und BUSCH, Karlsruhe.

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C der Firma C.ZEISS.

Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Dampfdruckosmometer der Firma MECHROLAB bei  $+37^\circ\text{C}$ .

Selbstregistrierendes Potentiometer E 336 sowie Glaselektrode EA 121 und EA 121T der Firma METROHM, Herisau, Schweiz.

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

---

a) Frl. G.Schild, MPI für Biochemie, München, danke ich für die Aufnahme der 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

## B. Lösungsmittel

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den von BUNGE (75) und WEISSBERGER (76) zusammengestellten Vorschriften. Für kinetische Messungen, mit Ausnahme der Methanolyse von 94, wurden Lösungsmittel der Firma E. MERCK, Darmstadt, in p.a.- oder UVASOL-Qualität verwendet. Schwefeldioxid wurde über Phosphorpentoxid geleitet und im SCHLENK-Rohr bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kondensiert.

## C. Schichtchromatographie

Die präparative Schichtchromatographie wurde mit Kieselgel  $\text{PF}_{366+254}$  (MERCK) auf Glasplatten (20/20cm) mit 2 mm Schichtdicke ausgeführt. Zur Aktivierung erhitze man im Trockenschrank auf  $130^{\circ}\text{C}$ .

## IX. Darstellung von Cyclooctatetraen-Derivaten

### A. Fluor-cyclooctatetraen (7) (22)

Abweichend von der Vorschrift von ANDERSON, BAK und HILLEBERT (77) wurde Silberfluorid in Polyäthylen-Gefäßen statt in Platingefäßen bei bestmöglichem Lichtausschluß dargestellt. Zur Reinigung des dunklen Produkts wurde in 10 ml Wasser aufgenommen, vom Silberschlamm dekantiert, die Lösung auf 5 ml eingeeengt, mit 2 ml Methanol versetzt, und das Silberfluorid als hellgelber Niederschlag mit 500 ml Äther ausgefällt. Der Niederschlag wurde erst mit Methanol, dann mit Äther gewaschen und anschließend getrocknet.

50.0 g (394 mmol) frisch dargestelltes Silberfluorid löste sich nur zum Teil in 150 ml absol. Pyridin. Der unter Reinstickstoff gerührten Suspension setzte man bei Raumtemp. 20.0 g (102 mmol) 93.6proz. Brom-cyclooctatetraen (9, Rest ist 13) (20) in 3 min zu. Nach 6tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde in 750 ml Äther eingegossen und vom Silberhalogenid dekantiert. Die äther. Phase schüttelte man mit 1 l Wasser in 3 Portionen, mit 3 mal 50 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nochmals mit 3 mal 50 ml Wasser aus. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther über eine 60 cm-Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 3:1 abdestilliert. Aus dem 70°C Bad gingen unter 47 Torr 7.52 g 7 über, das noch etwas Pyridin enthielt. Bei 30°C (Bad)/0.01 Torr folgten 4.46 g eines Gemisches aus 7, 9 und 13.

Eine quantitative IR-Analyse der C-F-Bande bei  $1116\text{ cm}^{-1}$  in einer 0.2 mm Fixküvette ( $\text{CS}_2$ -Lösung) ergab, daß diese Fraktion 0.55 g 7 enthielt. Der Gehalt an 9 und 13 wurde aus einer quantitat. NMR-Analyse mit Tetramethylcyclobutandion als Standard ermittelt. Die häufig verwendete Methode sei an diesem Beispiel näher ausgeführt.

Einwaage: 432.1 mg Substanz, 53.3 mg (0.436 mmol) Standard  
Integralhöhen

13: 5 aromat. H und 2 olef. H = 1.6 cm

9 + 7: je 7 olef. H = 17.2 cm

Standard : 12 H = 4.9 cm

Substanzmenge, Integralhöhe und Zahl der gemessenen Protonen zweier Substanzen im NMR-Spektrum treten über Gl. (10) in Beziehung zueinander.

$$\text{mmol}(\text{X}) = \frac{h(\text{X}) \cdot p(\text{st}) \cdot \text{mmol}(\text{st})}{h(\text{st}) \cdot p(\text{X})} \quad (10)$$

$\text{mmol}(\text{X})$  = Menge der Analysensubstanz in mmol

$h(\text{X})$  = Integralhöhe der Analysensubstanz

$p(\text{X})$  = Zahl der gemessenen Protonen der Analysensubstanz

$\text{mmol}(\text{st})$  = Menge des Standards in mmol

$h(\text{st})$  = Integralhöhe des Standards

$p(\text{st})$  = Zahl der gemessenen Protonen des Standards

Nach Umformen der Gl. (10) kann die Integralhöhe für das IR-analytisch ermittelte 7 (53.3 mg, 0.436 mmol) berechnet werden.

$$h(\underline{7}) = \frac{\text{mmol}(\underline{7}) \cdot h(\text{st}) \cdot p(\underline{7})}{\text{mmol}(\text{st}) \cdot p(\text{st})} = \frac{0.436 \cdot 4.9 \cdot 7}{12 \cdot 0.383} = 3.3 \text{ cm}$$

Die Integralhöhe des Brom-cyclooctatetraen ergibt sich aus:

$$h(\underline{9}) = 17.2 - h(\underline{7}) = 13.9;$$

$$\text{mmol } \underline{9} = \frac{h(\underline{9}) \cdot p(\text{st}) \cdot \text{mmol}(\text{st})}{h(\text{st}) \cdot p(\underline{9})} = \frac{13.9 \cdot 12 \cdot 0.383}{4.9 \cdot 7} = 1.86$$

Umgerechnet auf die ganze Fraktion ergibt sich:

$$\underline{9} = \frac{1.86 \cdot 4.46}{0.432} = 19.2 \text{ mmol} = 3.51 \text{ g}$$

$$\underline{13} = \frac{0.21 \cdot 4.46}{0.432} = 2.21 \text{ mmol} = 0.40 \text{ g}$$

Die erste Fraktion, die noch etwas Pyridin enthielt, wurde in 10 ml Pentan aufgenommen und 2 mal mit je 5 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 mal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Bei 55-57°C/47 Torr gingen 6.23 g 7 (50 %) über, das gaschromatographisch rein war (Apiezon L auf Kieselgur, 80°C, 2.5 at  $\text{N}_2$ , 5.1 min Retentionszeit). Die Ausb. erhöhte sich auf 67 %, wenn man auf umgesetztes 9 bezieht und den 7-Gehalt (0.55 g) der höhersiedenden Fraktion berücksichtigt.

$$n_D^{25} = 1.5070$$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : breites Singulett bei  $\tau$  4.15 mit Nebenbanden bei 4.40 und 4.54.

IR ( $\text{CS}_2$ ): 3000 (CH), 1685, 1642 (C=C), 1116  $\text{cm}^{-1}$  (CF); siehe auch (24).

Setzte man 9 unter sonst gleichen Bedingungen mit kommerziellem Silberfluorid (25) um, so erhielt man bei glei-

cher Aufarbeitung nach 10 d bei Raumtemp. 50 % 7. Erhöhte man die Reaktionstemp. auf 55°C, so fiel die Ausb. nach 4tägigem Rühren auf 38 % 7.

B. Jod-cyclooctatetraen (10) (20)

In einem 100 ml Rundkolben mit schräg angesetztem Gas-einleitungsrohr wurde unter Reinstickstoff der gerührten Lösung von 94 mmol n-Butyllithium in 50 ml Hexan bei -70°C eine Lösung von 17.2 g (94 mmol) Brom-cyclooctatetraen (9) in 20 ml absol. Äther in 15 min. zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei -60 bis -55°C überführte man die dunkelbraune Lösung von Cyclooctatetraenyl-lithium (27) unter Luft- und Wasserausschluß in einen bis in die Tropfspitze auf -80°C gekühlten, sorgfältig getrockneten Tropftrichter, dessen Hahn mit Graphit geschmiert war. In 30 min rührte man diese Lösung in eine Suspension von 62 g (250 mmol) Jod in 100 ml absol. Äther bei 20°C ein, wobei sich der Äther rasch zum Sieden erwärmte. Nach 15 min Rühren wurde durch Ausschütteln mit insgesamt 500 ml 10proz. wässr. Natriumthiosulfat das überschüss. Jod reduziert. Die Emulsion wurde mit 5 mal 100 ml Äther ausgezogen. Man wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer bei Raumtemp.. Der Rückstand wurde aus einem SCHMITT-COUTELLE-Kolben (78) destilliert. Bei 33-36°C (Bad)/0.001 Torr gingen 10.8 g (50 %) 10 als blaßgelbe Flüssigkeit über;  $n_D^{25} = 1.6057$ ,  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) in Abb. 1.

IR (Film): 3005 (CH), 1610 (C=C), 806, 720, 910  $\text{cm}^{-1}$ .

(US 15) 6.456 mg Substanz, 9.945 mg CO<sub>2</sub>, 1.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>J (230.1) Ber. C 41.76 H 3.07

Gef. C 42.04 H 3.12

In einem weiteren Versuch wurde die Lösung von 20 mmol Jod in 70 ml absol. Äther der auf -78°C gekühlten Lösung von 10 mmol 27 in 60 ml Äther unter N<sub>2</sub> zugetropft. Nach Hydrolyse und Entfernung des überschüss. Jods gewann ich durch Tieftemp.-Kristallisation aus Äther bicyclooctatetraenyl (28), das nach Umlösen bei 124-126°C schmolz (Lit. (79): Schmp. 125.4 - 126.5°C); Ausb. 582 mg (58 %). Die gelben Tafeln explodierten bei der Verbrennungsanalyse.

(US 20) 2.489 mg Substanz, 8.449 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.64 H 6.97

### C. Cyan-cyclooctatetraen (32)

Cyclooctatetraen-carbonsäureamid (31): 4.94 g (33.4 mmol) Cyclooctatetraen-carbonsäure (29) (27) wurden unter N<sub>2</sub> in 20 ml Thionylchlorid gelöst; die Reaktion machte sich durch Gasentwicklung bemerkbar. Nach 12 h bei Raumtemp. wurde die Lösung im Wasserstrahlvak. von überschüss. Thionylchlorid befreit. Den Rückstand tropfte man vorsichtig zu mit Eis/Kochsalz gekühltem, konz. wässr. Ammoniak. Der Niederschlag wurde abgesaugt: 4.90 g, Schmp. 93-98°C; nach Umlösen aus Methanol erhielt man 3.58 g (73 %) 31 vom Schmp. 117-119°C.

Zweimaliges Umlösen aus Methanol erhöhte der Schmp. auf 123-124°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.15$  (breites s,  $\text{NH}_2$ ), 4.08 (breites s, 7 H).

(US 32) 3.691 mg Substanz, 9.921 mg  $\text{CO}_2$ , 2.040 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;

3.092 mg Substanz, 0.280 ml  $\text{N}_2$  bei 25°C und 716 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$  (147.2) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52

Gef. C 73.36 H 6.18 N 9.77

Dekhydratisierung zu 32: 10.0 g (67.9 mmol) 31 wurden bei Raumtemp. unter Stickstoff in 30 ml absol. Pyridin aufgeschlemmt und unter Rühren so mit 15 g (79 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid versetzt, daß die Innentemp. 80°C nicht überstieg. Nach dem langsamen Abkühlen rührte man die Suspension in 200 ml Wasser ein und zog mit 100 ml Äther aus. Die Äther. Phase wurde mit 5 mal 100 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschüttelt und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 108°C/12 Torr destilliert, Ausb. 4.73 g (54 %) 32; Lit. (21,26): 66°C/1.5 Torr; 40°C (Bad)/1 Torr.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Abb.2.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3040 (CH), 2210, 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1435; (Lit.(16)

Film: 2190 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ).

(US 31) 2.813 mg Substanz, 8.601 mg  $\text{CO}_2$ , 1.440 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;

3.035 mg Substanz, 0.300 ml  $\text{N}_2$  bei 23°C und 723 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (129.1) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.85

Gef. C 83.45 H 5.73 N 10.84

## X. Cycloadditionen mit Dienophilen

### A. Tetracyanäthylen

#### 3-Fluor-7,7,8,8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien (33)

1.22 g (10.0 mmol) 7 wurden mit 1.28 g (10.0 mmol) Tetracyanäthylen in 50 ml Essigester 5 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung schwarz färbte. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand 3 mal aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Man erhielt 1.07 g (43 %) farblose Kristalle vom Schmp. 236-238°C (Lit. (23) 236-238°C).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (d<sub>6</sub>-Aceton, 100 MHz) : Abb. 3.

### B. Azodicarbonsäure-N-phenylimid (34)

#### 1. Cyclooctatetraen

##### a. Das bicyclische und das tricyclische Addukt

#### 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (37)

1.04 g (10.0 mmol) Cyclooctatetraen (1) wurden unter N<sub>2</sub> mit 438 mg (2.5 mmol) 34 (32) in 25 ml absol. Dioxan 14 d bei 20°C aufbewahrt, bis die rote Farbe des Azokörpers verschwunden war. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde dem Rückstand Tetramethylcyclobutandion zugewogen und in wenig CDCl<sub>3</sub> gelöst. Die quantitat. NMR-Analyse des

Multipletts bei  $\tau$  4.9 ergab 37 % 37. Anschließend wurde das Lösungsmittel wieder entfernt, der zugewogere Standard bei Raumtemp. im Hochvak. absublimiert und der Rückstand 2 mal aus Essigester umkristallisiert: 95 mg (34 %) 37 mit Schmp. 202-205°C (Lit. (32) Schmp. 204-205°C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Abb. 5.

Versuch der Weiterreaktion: 450 mg (1.61 mmol) vorstehenden Addukts 37 wurden in 150 ml absol. Acetonitril mit 565 mg (3.23 mmol) 34 65 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 20 ml Chloroform aufgenommen und zur Zerstörung des Azokörpers mit zwei Tropfen Hydrazinhydrat versetzt. Nach Ausschütteln mit 2 mal 5 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 mal 5 ml Wasser wurde über Calciumchlorid getrocknet; aus Essigester erhielt man 390 mg (87 %) 37 vom Schmp. 200-203°C zurück.

7,8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbon-säure-N-phenylimid (36)

In einem 500 ml-Kolben, versehen mit einem THIELEPAPE-Aufsatz (35) wurden 5.20 g (50 mmol) 1 in 200 ml Cyclohexan in einer Stickstoffatmosphäre rückflußgekocht, bis 2.00 g (11.4 mmol) 34 aus der Hülse des Heißeextraktors gelöst waren. Diese Anordnung gestattete es, das Dierophil in 3 d gleichmäßig und mit niedriger Stationärkonzentration dem Tautomerensystem des Cyclooctatetraens zuzurühren. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurden bei 30°C (Bad)/

0.1 Torr 3.02 g 1 abdestilliert. Der feste Rückstand vom Schmp. 183-190°C (3.59 g) zeigte im NMR nicht die Signale des bicyclischen Addukts 37. Nach 2maligem Umlösen aus Methanol erhielt man 2.07 g 36 vom Schmp. 208-209°C. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0.54 g vom Schmp. 206-208°C gewonnen, zusammen 2.61 g (82 %) (Lit. (33, 8): Schmp. 207.5-208.5°C; 207-210°C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Abb. 4.

b. Temperaturabhängigkeit der Bildung von 36 und 37

In 25 ml absol. Dioxan wurden unter N<sub>2</sub> jeweils 1.04g (10 mmol) 1 und 438 mg (2.5 mmol) 34 gelöst und solange in Ampullen auf die Reaktionstemp. erwärmt, bis die rote Farbe des Azo-Dienophils verschwunden war. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, dem Rückstand Tetramethylcyclobutandion zugewogen und in wenig CDCl<sub>3</sub> gelöst. Zur Ausbeute-Bestimmung wurde das Maschinenintegral des Dubletts bei  $\tau$  6.62 für die Vier-ringprotonen des tricyclischen Addukts 37 mit dem Integral des Singulets des Standards ( $\tau$  8.70) verglichen. Von dem Multiplett der Brückenkopfprotonen bei  $\tau$  4.6-5.0 wurde die berechnete Fläche der Brückenkopfprotonen von 36 abgezogen. Über die verbleibende Fläche wurde die Ausb. am bicyclischen Addukt 37 ermittelt. Die Ausb., Reaktionstemp. und -zeiten sind in Tab. 1 angegeben.

Beispiel für die NMR-Analyse (Reaktion bei 100°C): Dem Produkt wurden 61.0 (0.436 mmol) Tetramethylcyclobutandion zugewogen. Der Berechnung der Ausbeuten diente Gl. (10).

$$\text{mmol}(\text{st}) = 0.436$$

$$h(\underline{36}) = 2.3 \text{ cm} \quad p(\underline{36}) = 2$$

$$h(\underline{37}) = 4.5 - 2.3 = 2.2 \text{ cm} \quad p(\underline{37}) = 2$$

$$h(\text{st}) = 7.5 \quad p(\text{st}) = 12$$

$$(\underline{37}) = \frac{2.2 \cdot 12 \cdot 0.436}{7.5 \cdot 2} = 0.767 \text{ mmol (31 \%)}$$

$$(\underline{36}) = \frac{2.3 \cdot 12 \cdot 0.436}{7.5 \cdot 1} = 0.802 \text{ mmol (32 \%)}$$

In einer weiteren Versuchsreihe wurden 2.5 mmol 1 und 2.5 mmol 34 in 3 ml Dioxan, also in viel konzentrierter Lösung zur Reaktion gebracht. Bei 130°C erhielt man nach gleicher Aufarbeitung und Analyse wie oben 6 % 36 und 24 % 37, bei 100°C 8 % 36 und 29 % 37, bei 60°C Spuren von 36 und 21 % 37.

## 2. Substituierte Cyclooctatetraene

### 2-Fluor-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (42)

Die Lösung von 2.10 g (12 mmol) 34 in 30 ml Essigester kochte man unter Stickstoff mit 1.22 g (10.0 mmol) Fluor-cyclooctatetraen (7) unter Rückfluß; nach 8 h war die rote Farbe des Azokörpers verschwunden. Nach Abrotieren des Essigesters wurde aus Chloroform/Benzol fraktioniert kristallisiert. Die schwerst-lösliche Komponente waren 115 mg (0.36 mmol) 38 mit einem Schmp. nicht unter 360°C. Alle folgenden 9 weiteren Fraktionen mit Schmp. zwischen 160 und 200°C zeigten das gleiche NMR-Spektrum.

Sie wurden gemeinsam aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert. Nach 3maligem Umlösen erhielt man 2.82 g (95 %) 42 vom Schmp. 204-205°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): Abb.9.

(US 18d) 4.471 mg Substanz, 10.527 mg CO<sub>2</sub>, 1.620 mg H<sub>2</sub>O;  
3.286 mg Substanz, 0.418 ml N<sub>2</sub> bei 26°C und  
733 Torr

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F (297.1) Ber. C 64.64 H 4.07 N 14.14  
Gef. C 64.26 H 4.05 N 14.01

2-Brom- (43) und 3-Brom-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]-  
deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (45) sowie  
9-Brom-7,8-diaza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-di-  
carbonsäure-N-phenylimid (48)

1.83 g ( 10.0 mmol) Brom-cyclooctatetraen (9) und  
1.75 g (10.0 mmol) 34 wurden in 10 ml Essigester bei  
Raumtemp. unter N<sub>2</sub> aufbewahrt; nach vier Wochen war die  
rote Farbe des Azokörpers verschwunden. Das Lösungsmittel  
entfernte man am Rotationsverdampfer. Den in wenig Chloro-  
form gelöster Rückstand trennte man auf 15 Platten schicht-  
chromatographisch auf, wobei mit absol. Chloroform einmal  
entwickelt wurde. Man erhielt drei Zonen, die mit Chloro-  
form/Methanol (1:1) eluiert wurden.

Zone I: 350 mg (19 %) trans-β-Bromstyrol (13), die NMR-  
spektrometrisch nachgewiesen wurden.

Zone II: Diese Zone bestand laut analytischer Dünnschicht-  
chromatographie (DC) auf Kieselgel aus drei Substanzen.

Diese Zone wurde erneut der präparativen Schichtchromatographie unterworfen, wobei 3 mal mit absol. Chloroform entwickelt wurde.

Zone II/1: Aus Chloroform kamen 380 mg (11 %) 48 vom Schmp. 204-207°C (Zers.); Lit. (8): Schmp. 205-208°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):  $\tau = 2.55$  (s, 5 arom. H), 3.33 (d,  $J_{6,10} = 8.0$  Hz, 10-H), 3.85 (m, 3- bis 6-H), 4.53 (m, 1-H), 4.80 (m, 6-H).

Zone II/2: Nach Umkristallisieren aus Chloroform fielen 260 mg (7 %) 43 vom Schmp. 210-214°C an; Lit. (8): Schmp. 216-217°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):  $\tau = 2.57$  (s, 5 arom. H), 3.62 (m, 9- und 10-H), 3.70 (d,  $J_{3,5} = 2.6$  Hz, 3-H), 3.85 (d, 4-H), 4.83 (m, 1- und 6-H), 6.48 (d,  $J_{5,6} = 4.2$  Hz, 6-H).

Zone II/3: Aus Methanol isolierte man 200 mg (6 %) 45 mit Schmp. 215-216°C; Lit. (8): Schmp. 217-218°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):  $\tau = 2.55$  (s, 5 arom. H), 3.55 (s, 4-H), 3.63 (m, 9- und 10-H), 4.90 (m, 1- und 6-H), 6.33 (t,  $J = 4.2$  Hz, 2-H), 6.85 (t, 5-H).

Zone III: Rückstand, der erfahrungsgemäß zum größten Teil aus Hydrazintetracarbonsäure-bis-phenylimid (38) besteht (81); er wurde nicht weiter aufgearbeitet.

2-Jod-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (46), 9-Jod- (49) und 2-Jod-7,8-diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (50)

a. Bei Raumtemp. bewahrte man 2.30 g (10.0 mmol) Jod-cyclooctatetraen (10) und 2.10 g (12 mmol) 34 in 10 ml Essigester vier Wochen unter Stickstoff auf. Nach Verschwinden der roten Farbe des Azokörpers wurde das Lösungsmittel bei 70°C abrotiert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und schichtchromatographisch auf 20 Platten getrennt, wobei einmal mit absol. Chloroform entwickelt wurde. Es traten neben dem Rückstand drei Zonen auf, die mit Chloroform/Methanol (2:1) eluiert wurden.

Zone I: 700 mg (30 %) trans- $\beta$ -Jodstyrol (14) (NMR-Spektrum).

Zone IIa + IIb: 660 mg, die laut analytischer DC aus zwei Substanzen bestanden. Sie wurden vereint nochmals schichtchromatographisch auf 5 Platten getrennt, wobei 3 mal mit absol. Chloroform entwickelt wurde. Die beiden Zonen wurden mit Chloroform/Methanol (2:1) eluiert.

Zone II/1: Nach 2maliger Umkristallisation aus Essigester wurden 170 mg (4 %) des Addukts 49 in farblosen Nadeln vom Schmp. 175-176°C (Zers.) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb.7.

(v.C. 2) 4.158 mg Substanz, 7.255 mg CO<sub>2</sub>, 1.120 mg H<sub>2</sub>O;

2.776 mg Substanz, 0.272 ml N<sub>2</sub> bei 25°C und 722 Torr.

|                                                                       |      |         |        |         |
|-----------------------------------------------------------------------|------|---------|--------|---------|
| C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (405.2) | Ber. | C 47.43 | H 3.00 | N 10.37 |
|                                                                       | Gef. | C 47.62 | H 3.01 | N 10.67 |

Zone II/2: 3maliges Umkristallisieren aus Essigester gab 300 mg (7 %) 50 in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 185-186°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 8.

(v.C. 1) 5.390 mg Substanz, 9.422 mg CO<sub>2</sub>, 1.470 mg H<sub>2</sub>O;  
3.577 mg Substanz, 0.351 ml N<sub>2</sub> bei 26°C und 722 Torr.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (405.2) Ber. C 47.43 H 3.00 N 10.37  
Gef. C 47.71 H 3.05 N 10.64

b. Führt man die Reaktion von 2.30 g (10.0 mmol) 10 und 2.10 g (12.0 mmol) 34 in 10 ml Essigester bei 80°C in 2 h durch, so erhielt man nach Aufarbeitung wie oben bei der Dickschichtchromatographie drei Zonen, die mit Chloroform/Methanol eluiert wurden.

Zone I: 1.02 g (44 %) 14, (NMR-Spektrum)

Zone II: Nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 510 mg (13 %) 46, farblose Kristalle vom Schmp. 177-178.5°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 6.

(US 21a) 4.801 mg Substanz, 8.402 mg CO<sub>2</sub>, 1.310 mg H<sub>2</sub>O;  
2.717 mg Substanz, 0.260 ml N<sub>2</sub> bei 25°C und 724 Torr.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (405.2) Ber. C 47.43 H 3.00 N 10.37  
Gef. C 47.76 H 3.05 N 10.44

Zone III: Laut analyt. DC drei Substanzen, die erneut aufgetrennt wurden, wobei 3mal mit absol. Chloroform entwickelt wurde.

Zone III/1: Aus Methanol 80 mg (2 %) farblose Kristalle vom Schmp. 170-173°C, die gemäß NMR-Spektrum identisch

sind mit 46 aus Zone II.

Zone III/2: Aus Essigester erhielt man 140 mg (3 %) 49 vom Schmp. 171-174°C (Zers.).

Zone III/3: Aus Essigester 200 mg (5 %) 50 vom Schmp. 182-186°C (Zers.).

1-Cyan- (41), 2-Cyan- (44) und 3-Cyan-7,8-diaza-tricyclo-  
[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid  
(47)

1.94 g (15.0 mmol) Cyan-cyclooctatetraen (32) wurden mit 3.00 g (17 mmol) 34 in 50 ml absol. Acetonitril 14 h unter Stickstoff rückfließend gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde in 100 ml Essigester aufgenommen und von 410 mg (1.3 mmol) Hydrazin-tetracarbonsäure-bis-phenylimid (38) abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde erneut abgezogen und der Rückstand auf 10 Platten schichtchromatographisch getrennt, wobei 3 mal mit absol. Chloroform entwickelt wurde. Man erhielt 4 Zonen, die mit Chloroform/Methanol (1:1) eluiert wurden.

Zone I: 670 mg (35 %) 32, die durch NMR- und IR-Spektrum identifiziert wurden. Die Ausb. werden im folgenden auf 1.27 g (9.84 mmol) verbrauchtes 32 bezogen.

Zone II: Man erhielt 590 mg vom Schmp. 165-173°C (Zers.); nach 2maligem Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol 510 mg (17 %) 41 in farblosen Kristallen vom Schmp. 175-177°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 12.

(US 34/II) 4.140 mg Substanz, 10.186 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O;  
2.025 mg Substanz, 0.333 ml N<sub>2</sub> bei 20°C und  
730 Torr.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 67.09 H 3.98 N 18.41  
Gef. C 67.15 H 3.89 N 18.40

Zone III + IV: Beide Zonen waren laut NMR-Spektrum identisch, bestanden aber aus zwei Isomeren, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten. Eine Auftrennung wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform/Methanol erzielt. Die erste Fraktion zersetzte sich bei 208-211°C. Der Zers.-P. der farblosen Kristalle erhöhte sich durch nochmalige Kristallisation aus Chloroform auf 209-211°C, 863 mg (29 %) 44. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 10.

(US 34/III) 4.440 mg Substanz, 10.874 mg CO<sub>2</sub>, 1.600 mg H<sub>2</sub>O;  
2.460 mg Substanz, 0.402 ml N<sub>2</sub> bei 19°C und  
730 Torr.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 67.09 H 3.98 N 18.41  
Gef. C 66.84 H 4.03 N 18.35

Die zweite Fraktion besaß einen Zers.-P. 240-244°C. Nochmals aus Chloroform/Methan umgelöst, erhielt man 112 mg (4 %) 47 vom Schmp. 246-247°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 11.

(US 43/IV) 3.222 mg Substanz, 7.925 mg CO<sub>2</sub>, 1.130 mg H<sub>2</sub>O;  
2.038 mg Substanz, 0.343 ml N<sub>2</sub> bei 23°C und  
730 Torr.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 67.09 H 3.98 N 18.41  
Gef. C 66.84 H 4.03 N 18.35

C. Azodicarbonsäure-N-methylimid (35)

1. Cyclooctatetraen

7,8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbon-  
säure-N-methylimid (52)

In einem 500 ml-Kolben mit einem THIELEPAPE-Aufsatz (35) wurden unter Stickstoff 6.24 g (60 mmol) 1 in 200 ml Cyclohexan unter Rückfluß gekocht. Der Rücklauf löste in 5 Tagen 3.93 g (34.8 mmol) 35 (66) aus der Hülse des Aufsatzes. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden bei 30°C (Bad)/0.1 Torr 1.58 g (15.2 mmol) 1 abdestilliert. Der Rückstand, dessen NMR-Spektrum kein bicyclisches Addukt anzeigte, wurde 2 mal aus Essigester umkristallisiert:

6.94 g (92 %) Addukt 52 in farblosen Kristallen vom Schmp. 124.5-125°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 13.

(US 33) 3.640 mg Substanz, 8.107 mg CO<sub>2</sub>, 1.650 mg H<sub>2</sub>O;

2.907 mg Substanz, 0.525 ml N<sub>2</sub> bei 27°C und 721 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (217.2) Ber. C 60.82 H 5.00 N 19.35

Gef. C 60.78 H 5.07 N 19.49

2. Substituierte Cyclooctatetraene

2-Fluor-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-  
dicarbonsäure-N-methylimid (62)

1.36 g (12 mmol) 35 und 1.22 g (10 mmol) 7 wurden in 30 ml Essigester unter Stickstoff rückfließend gekocht,

bis nach 10 h die rote Farbe des Azo-Dienophils verschwunden war. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der ölige Rückstand bis 60°C/0.001 Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit; 2.35 g amorphen Materials blieben zurück. Bei der Kristallisation aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 6 Fraktionen. Nur die zweite Fraktion (688 mg, 29 %) vom Schmp. 122-125°C bestand aus dem Addukt 53. Alle anderen Fraktionen enthielten noch verunreinigtes Hydrazintetracarbonsäure-bis-methylimid (39). Aus Methanol kam das farblose Addukt 53 mit Schmp. 123-125°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 19.

(US 17) 4.517 mg Substanz, 9.259 mg CO<sub>2</sub>, 1.730 mg H<sub>2</sub>O;

1.701 mg Substanz, 0.282 ml N<sub>2</sub> bei 25°C und 727 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (235.1) Ber. C 56.17 H 4.29 N 17.87

Gef. C 55.94 H 4.29 N 18.18

In einem weiteren Versuch setzte man 0.56 g (5.0 mmol) 35 mit 0.61 g (5.0 mmol) 7 in 5 ml Essigester 24 h bei 65°C unter Stickstoff um. Nach Eindampfen bis 60°C/0.001 Torr wog man dem kristallinen Rückstand Tetramethylcyclobutandion als NMR-Standard zu, löste in 1.5 ml d<sub>6</sub>-DMSO und analysierte an Hand des 2-Protonen-Multipletts der Brückenkopfprotonen bei τ 4.8-5.1 3.08 mmol (62 %) 53. Die Summe des Zersetzungsprodukts 39 und des Addukts 53 ging aus dem Methyl-Singulett bei τ 6.98 hervor; Subtraktion ergab 0.68 mmol (27 %) 39.

2-Brom- (54) und 3-Brom-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]-  
deca-3,5-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (56) sowie  
9-Brom-7,8-diaza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-di-  
carbonsäure-N-methylimid (60)

2.30 (12.5 mmol) 9 und 1.40 g (12.5 mmol) 35 wur-  
den in 70 ml Essigester 4 h unter Stickstoff auf 80°C er-  
wärmt; dabei schlug die rote Lösungsfarbe in gelb um.  
Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand  
in 5 ml Chloroform gelöst und auf 12 Platten schichtchro-  
matographisch getrennt, wobei einmal mit absol. Chloroform  
entwickelt wurde. Es traten neben dem Rückstand 2 Zonen auf,  
die mit Chloroform/Methanol eluiert wurden.

Zone I: 1,2 g (52 %) trans-β-Bromstyrol (13), die NMR-iden-  
tifiziert wurden.

Zone II: Laut analytischer DC bestand diese Zone aus drei  
Produkten. Sie wurden nochmals getrennt, wobei auf 10 Plat-  
ten mit absol. Chloroform dreimal entwickelt wurde. Es ent-  
standen drei Zonen.

Zone II/1: Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol er-  
gab 670 mg (18 %) 56 in farblosen Nadeln vom Schmp. 158-  
160°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 17.

(US 25a) 3.939 mg Substanz, 6.382 mg CO<sub>2</sub>, 1.220 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (296.1) Ber. C 44.69 H 3.40

Gef. C 44.22 H 3.47

Zone II/2: Aus Methanol erhielt man 700 mg 54 als farblose  
Nadeln vom Schmp. 178-179°C (Lit. (8): Schmp. 168-170°C).  
Aus der Mutterlauge wurden weitere 155 mg vom Schmp. 175-  
177°C gewonnen; zusammen 23 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.66$  (m, 9- und 10-H), 3.75 (d,  $J_{3,4} = 2.6$  Hz, 3-H), 3.88 (d, 4-H), 4.99 (m, 1- und 6-H), 6.45 (d,  $J_{5,6} = 4.2$  Hz), 6.99 (s,  $\text{NCH}_3$ ).

(US 25b) 4.726 mg Substanz, 7.769 mg  $\text{CO}_2$ , 1.470 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
3.493 mg Substanz, 0.449 ml  $\text{N}_2$  bei  $24^\circ\text{C}$  und 719 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_2$  (296.1) Ber. C 44.69 H 3.40 N 14.19  
Gef. C 44.86 H 3.48 N 13.98

Zone II/3: Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol resultierten 52 mg (1.4 %) 60 als farblose Rhomben vom Schmp.  $168\text{--}169^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Abb. 18.

(US 25c) 6.821 mg Substanz, 11.200 mg  $\text{CO}_2$ , 2.160 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
6.505 mg Substanz, 0.451 ml  $\text{N}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  
725 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_2$  (296.1) Ber. C 44.69 H 3.40 N 14.19  
Gef. C 44.89 H 3.54 N 14.06

2-Jod- (55) und 3-Jod-7,8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-N-methylimid (57) sowie 2-Jod- (59) und 9-Jod-7,8-diaza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-dicarbonsäure-N-methylimid (61).

Unter Stickstoff wurden 2.31 g (10.0 mmol) 10 und 1.13 g (10 mmol) 35 in 180 ml Cyclohexan 2 d auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde in 20 ml Chloroform aufgenommen; nicht umgesetztes 35 wurde mit 2 Tropfen Hydrazinhydrat entfernt. Nach Ausschütteln mit 2 mal 5 ml 2 N Schwefelsäure und 2 mal 5 ml Wasser wurde über Calciumchlorid getrocknet,

vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit und zweimal aus Chloroform umkristallisiert: 220 mg (6 %) 55 vom Schmp. 177-179°C (Zers.). Mehrmaliges Umlösen aus Methanol und Benzol erhöhte den Schmelzpunkt auf 180-181°C (Zers.). Trotzdem gelang es nicht, die Substanz ganz analysenrein zu erhalten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 14.

(US 26/II) 5.248 mg Substanz, 7.540 mg CO<sub>2</sub>, 1.420 mg H<sub>2</sub>O;  
3.260 mg Substanz, 0.353 ml N<sub>2</sub> bei 22°C und  
725 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (343.1) Ber. C 38.50 H 2.94 N 12.25  
Gef. C 39.21 H 3.03 N 11.95

Die vereinigten Mutterlaugen wurden auf 8 Platten schichtchromatographisch getrennt, wobei 4 mal mit Methylenchlorid entwickelt wurde. Man erhielt drei Zonen, die mit Methylenchlorid/Methanol (1:1) eluiert wurden.

Zone I: 820 mg (36 %) trans-β-Jodstyrol (14), die durch NMR-Spektrum identifiziert wurden.

Zone II: Laut NMR bestand diese Zone aus den tricyclischen Addukten 55 und 57. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol gelangte man zu 40 mg (1.2 %) 55 vom Schmp. 176-178°C (Zers.). Vom langsamer kristallisierenden 57 erhielt man 27 mg (0.7 %) mit Schmp. 137-139°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 15.

(US 26c) 6.783 mg Substanz, 9.932 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O;  
4.119 mg Substanz, 0.427 ml N<sub>2</sub> bei 26°C und 723  
Torr.

$C_{11}H_{10}N_3O_2$  (343.1) Ber. C 38.50 H 2.94 N 12.25  
Gef. C 39.96 H 3.12 N 11.26

Zone III: Laut NMR-Spektrum bestand diese Zone aus den beiden bicyclischen Addukten 59 und 61. Durch fraktionierte Kristallisation gelang es lediglich, 59 NMR-rein zu erhalten; aus Benzol 55 mg (1.6 %) 59 vom Schmp. 147-149°C (Zers.).  $^1H$ -NMR-Spektrum: Abb. 16.

(US 26b) 5.860 mg Substanz, 8.484 mg  $CO_2$ , 1.570 mg  $H_2O$ ;  
3.509 mg Substanz, 0.387 ml  $N_2$  bei 24°C und  
722 Torr.

$C_{11}H_{10}N_3O_2$  (343.1) Ber. C 38.50 H 2.94 N 12.25  
Gef. C 39.51 H 3.00 N 12.04

Die vereinigten Mutterlaugen (50 mg) zeigten ein NMR-Spektrum, aus dem hervorgeht, daß auch das Isomere 61 entstanden war.

## XI. Isomerisierung des Jod-cyclooctatetraens (10) zum trans-β-Jodstyrol (14)

### A. Präparatives

500 mg Jod-cyclooctatetraen wurden mit 423 mg Tetralin als Standard in 1 ml Acetonitril 6 h auf 80°C erwärmt. Die Lösung wurde dann ohne weitere Aufarbeitung direkt im Gaschromatographen analysiert (2 m Apiezon auf Kieselgur, Einspritztemp. 220°C, Säulentemp. 155°C, Retentionszeiten: Tetralin = 6.5 min, 69 = 16.5 min). Infolge der Polymerisa-

tionstendenz des Jodstyrols erhielt man schwankende Ausbeuten an trans- $\beta$ -Jodstyrol (14): 104, 96 und 95 %.

Zuvor wurden mit einem nach WRIGHT (40) synthetisierten Präparat von 14 der Flächenfaktor von Tetralin und  $\beta$ -Jodstyrol bestimmt. Auch dieser schwankte bei Eichgemischen bereits zwischen 0.463 und 0.420. Zur Berechnung der Jodstyrol-Konzentration wurde mit einem aus 5 Einzelmessungen gemittelten Flächenfaktor von 0.442 gerechnet.

Spritzte man 10 mit Tetralin in Acetonitril direkt in den Gaschromatographen (Bedingungen wie oben) ein, so erhielt man 99 und 103 % 14. Dies bedeutet also, daß die Umlagerung 10  $\rightarrow$  14 in einer Zeit, die klein ist gegenüber der Retentionszeit von 14, abgeschlossen ist. Allerdings zeigte das Gaschromatogramm einen breiten Peak (Halbwertsbreite ca. 1 min) für 14.

Das NMR-Spektrum des Umlagerungsprodukts aus einem Versuch mit 200 mg 10 in 0.4 ml Acetonitril (5 h bei 80°C) zeigte nur die Signale des trans- $\beta$ -Jodstyrols an, NMR-identisch mit dem Präparat unabhängiger Synthese.

IR (CH<sub>3</sub>CN): 952, 1595 (C=C), 733, 690 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\tau$  = 2.90 (s, 5 arom. H), 2.79 (d,  $J_{\alpha,\beta}$  = 15.0 Hz,  $\alpha$ -H), 3.46 (d,  $\beta$ -H).

## B. Kinetik mit NMR-Analyse

### 1. Methodisches

Zur Messung der Umlagerungs-Konstante des Jod-cyclo-octatetraens (10) zu 14 wurden unter Stickstoff ca. 20-proz. Lösungen von 10 in Acetonitril in einem NMR-Röhrchen be-reitet. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens überzeugte man sich durch Aufnahme eines Spektrums im Bereich von  $\tau$  2-5 von der Reinheit des Jod-cyclooctatetraens. Das Integral über die 5 aromatischen Protonen bei  $\tau$  2.90 und die 2 ole-finischen Protonen des Jodstyrols bei  $\tau$  2.79 und 3.46 und der 7 olefinischen Protonen des Jod-cyclooctatetraens (A) bei 4.20 lieferte die Anfangskonzentration  $A_0$  von 10.

Das NMR-Röhrchen wurde sodann in einem COLORA-Ultra-thermostaten mit "Polydiol 400" (Marl-Hüls) völlig einge-taucht. Nach definierten Zeiten entnahm man die Probe dem auf  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  thermostatisierten Bad und unterbrach die Reak-tion durch Eintauchen in Eiswasser. Anschließend inte-grierte man bei  $+37^\circ\text{C}$  den Bereich von  $\tau$  2.60-3.60 für die 7 Protonen von 14 und von 3.60-4.80 für die 7 Protonen von 10. Unmittelbar danach brachte man das NMR-Röhrchen jeweils wieder ins Thermostatenbad. Die Verweilzeiten der Proben im Heizbad wurden als Reaktionszeiten addiert. Auf diese Weise wurden 10-18 Meßpunkte gewonnen. Nach 10 Halbwerts-zeiten überzeugte man sich von der Vollständigkeit der Um-lagerung.

Bei der Auswertung wurden für jeden Meßpunkt die Summe der Maschinenintegrale über die Signal-Flächen von 10 und 14 gleich 100 % gesetzt. Jeder Meßpunkt wurde als Mittelwert von Mehrfachintegrationen berechnet. Der Prozentgehalt von 10 (A) ergab sich aus der Division der mit 100 multiplizierten 10-Fläche durch die Summe der Flächen von 10 und 14. Bei der Bereitung der Proben lag stets schon etwas 14 vor, so daß die ersten Meßpunkte nicht bei 100 % 10 lagen. Dies ist für die Auswertung nach erster Ordnung nicht notwendig. Als Beispiel einer Meßreihe seien die Werte der Umlagerung bei 79.5°C angegeben (Tab. 19).

Auftragen der Werte  $\log A_0/A$  gegen die Zeit  $t$  nach Gl. (1) ergab Geraden (Abb. 20); die Reaktion gehorcht also dem Gesetz der ersten Ordnung. Aus den Steigungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ermittelt.

Tab. 19 NMR-spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung von 10 zu 14 bei 79.5°C in Acetonitril

| Zeit<br>(min) | Integralhöhe der Flächen in mm |     |       | % A  | $\log A_0/A$ |
|---------------|--------------------------------|-----|-------|------|--------------|
|               | A                              | B   | A + B |      |              |
| 0             | 173                            | 24  | 197   | 87.9 | 0.0000       |
| 5             | 94                             | 33  | 127   | 74.0 | 0.0675       |
| 8             | 86                             | 37  | 123   | 70.0 | 0.0916       |
| 11            | 80                             | 41  | 121   | 66.6 | 0.1132       |
| 16            | 79                             | 47  | 126   | 62.8 | 0.1388       |
| 21            | 68                             | 55  | 123   | 55.3 | 0.1940       |
| 23            | 59                             | 64  | 123   | 47.9 | 0.2564       |
| 35            | 52                             | 68  | 120   | 43.8 | 0.2952       |
| 45            | 44                             | 80  | 124   | 35.5 | 0.3865       |
| 56            | 36                             | 87  | 123   | 29.3 | 0.4698       |
| 71            | 28                             | 94  | 122   | 23.0 | 0.5750       |
| 86            | 24                             | 103 | 127   | 18.8 | 0.6626       |

Die kinetischen Messungen mit Brom-cyclooctatetraen (9) gestalteten sich ähnlich. Zur Konzentrationsbestimmung wurden die Signale der olefinischen Protonen von 9 (breites Singulett bei  $\tau$  4.21) und der 7 Protonen von 13 (5 arom. H bei 2.87, 2 olef. H bei 3.03 und 3.32) ausgewertet. Die Methode war die gleiche, wie für die Umlagerung von 10 beschrieben.

## 2. Aktivierungsparameter

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 5 und 6, sowie Abb. 20) ermöglichte die Bestimmung der Aktivierungsenergie, des Häufigkeitsfaktors, der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie. Die Aktivierungsparameter wurden mit dem Rechenprogramm ARHEY berechnet. Um die Einzelabweichungen sichtbar zu machen, wurden die log k-Werte gegen die reziproke Temperatur gemäß ARRHENIUS-Gleichung (11) aufgetragen.

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2.303 \cdot RT} \quad (11)$$

$$\log k = \log \frac{K_B}{h} + \log T + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

$K_B$  = Boltzmann-Konstante

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum

Aus der EYRING-Gleichung (12) geht die Aktivierungsenthalpie hervor, wenn man log (k/T) gegen die reziproke Temperatur aufträgt. Aus der Steigung  $m'$  der optimalen Geraden errechnet sich nach

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot m' \quad (13)$$

die Aktivierungsenthalpie. Die Aktivierungsentropie ergibt sich aus

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 \cdot (\log k - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \quad (14)$$

Die Größen der Aktivierungsparameter sind mit ihren Fehlern in Tab. 7 angegeben.

### C. Kinetik mit IR-Analyse

#### 1. Methodisches

Die Gehaltsbestimmung von 10 wurde durch Messung der IR-Bande bei  $808 \text{ cm}^{-1}$  vorgenommen. Bei der Auswahl der Lösungsmittel wurde darauf geachtet, daß sie bei  $808 \text{ cm}^{-1}$  keine eigene Absorption aufwiesen. Nachdem festgestellt wurde, daß im Bereich von  $\log I_0/I = 0.7 - 0.2$  die Gl. (2) erfüllt war, wurde  $E_t = \log I_0/I_t$  als Maß der Konzentration von 10 betrachtet. Der konstante Faktor, der Lichtweg und molaren Extinktionskoeffizienten enthält, hebt sich bei der Quotientenbildung gemäß Gl. (3) heraus.

In 25 ml Lösungsmittel wurden ca. 1.5 g 10 gelöst. Um einen möglichst großen Umsatzbereich zu erfassen, wurden für die ersten Proben 10 ml dieser Lösung auf 20 ml verdünnt; dadurch wurde die Extinktion im Bereich von  $\log I_0/I = 0.7 - 0.2$  gehalten. In 6 Ampullen wurden unter Stickstoff je 1 ml der verdünnten Lösung und in 6 weiteren Ampullen je 1 ml der konzentrierten Lösung abgeschmolzen. Die Ampullen tauchten völlig in das Thermostatenbad ein. Nach einer Aufheizzeit von 1-5 min wurde die erste Ampulle zur Zeit

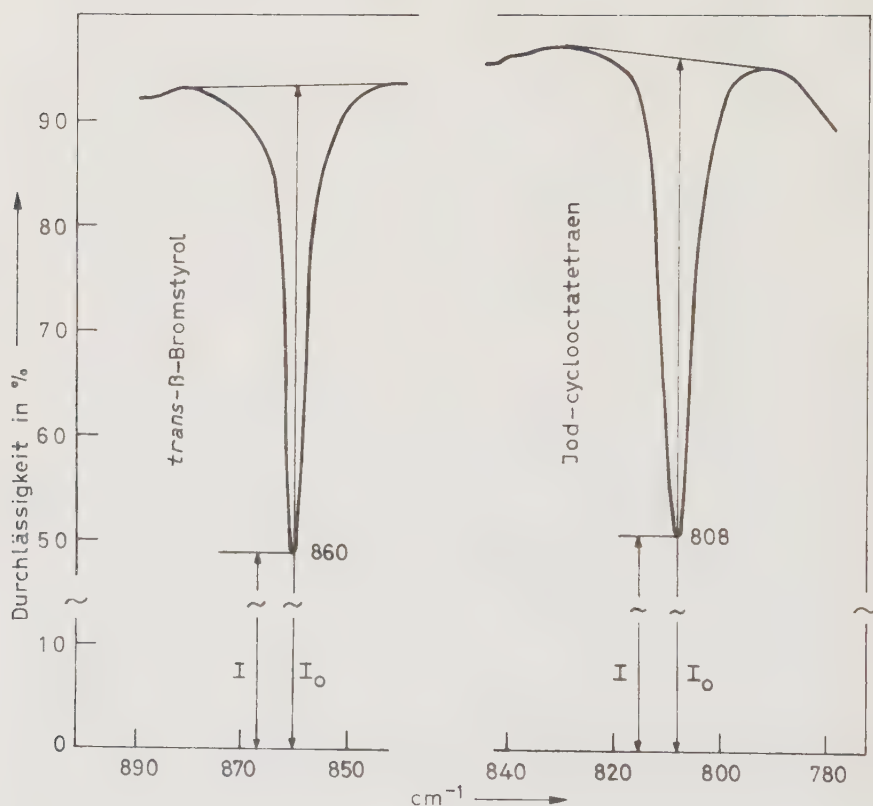


Abb. 39 Beispiele für das Ausmessen der Extinktionen der IR-Banden des Bromstyrols ( $860\text{ cm}^{-1}$ ) und des Jod-cyclooctatetraens ( $808\text{ cm}^{-1}$ )

$t_0 = 0$  dem Heizbad entnommen und mit Eiswasser abgeschreckt. Es folgten zu definierten Zeiten die nächsten 5 Ampullen der verdünnten, dann die 6 der konzentrierten Lösung. Anschließend wurden im IR-Spektrometer in einer 0.2 mm Fixküvette die Durchlässigkeiten ermittelt. Im Vergleichsstrahl des Spek-

trometers befand sich eine 0.2 mm Fixküvette mit reinem Lösungsmittel. Trug man gemäß Gl. (3) den Wert  $\log E_0/E_t$  unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors gegen die Zeit auf, so erhielt man Geraden, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten lieferte (Abb. 21). Tab. 20 gibt ein Beispiel für die Berechnung der Meßpunkte der Umlagerung von 29 in Acetonitril bei 79.5°C.

Tab. 20 IR-Spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung 29  $\rightarrow$  69 bei 79.5°C in Acetonitril; die ersten 5 Proben waren um einen Faktor 2 verdünnter als die übrigen Proben

| Zeit<br>(min) | $I/I_0$ | $\log I/I_0$<br>= E | $\log E$<br>+ 1 | 1 + $\log E$<br>+ $\log 2$ | $\log E_0/E$ |
|---------------|---------|---------------------|-----------------|----------------------------|--------------|
| 0             | 3.202   | 0.5079              | 0.7059          | 1.0069                     | 0.0000       |
| 10            | 2.647   | 0.4232              | 0.6263          | 0.9273                     | 0.0832       |
| 20            | 2.250   | 0.3522              | 0.5465          | 0.8475                     | 0.1594       |
| 30            | 1.943   | 0.2874              | 0.4579          | 0.7589                     | 0.2480       |
| 40            | 1.713   | 0.2330              | 0.3674          | 0.6684                     | 0.3385       |
| 50            | 2.448   | 0.3892              | 0.5899          |                            | 0.4170       |
| 60            | 2.025   | 0.3075              | 0.4886          |                            | 0.5183       |
| 70            | 1.795   | 0.2553              | 0.4065          |                            | 0.6004       |
| 80            | 1.648   | 0.2175              | 0.3385          |                            | 0.6684       |
| 90            | 1.523   | 0.1818              | 0.2601          |                            | 0.7468       |
| 100           | 1.407   | 0.1497              | 0.1732          |                            | 0.8337       |

Zur Bestimmung der k-Werte der Umlagerung von 9  $\rightarrow$  13 wurde analog verfahren. Man maß hier die Zunahme an 13 durch Messen der Banden bei  $860\text{ cm}^{-1}$  in Acetonitril, das in diesem Bereich keine eigene Absorption aufweist. Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz erwies sich auch hier als gültig.

Wie schon früher ausgeführt, begannen auch diese Meßreihen nicht bei 0 % 13; von Herstellung und Aufbewahrung her enthalten die 9-Präparate wechselnde Mengen 13. Nach dem Auftragen von  $\log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$  gegen die Zeit gemäß Gl. (4) erhielt man Geraden, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden. Tab. 21 bietet ein Beispiel.

Tab. 21 IR-Spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung von 9 zu 13 bei 79.5°C in Acetonitril

| Zeit<br>(min) | $I_0/I$ | $\log \frac{I_0}{I} = E$ | $E_{\infty} - E_t$ | $\log E_{\infty} - E_t$ | $\log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$ |
|---------------|---------|--------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|
| 0             | 1.229   | 0.0896                   | 0.5174             | 1.7138                  | 0.0000                                           |
| 10            | 1.466   | 0.1661                   | 0.4409             | 1.6443                  | 0.0695                                           |
| 20            | 1.780   | 0.2504                   | 0.3566             | 1.5522                  | 0.1616                                           |
| 30            | 2.079   | 0.3179                   | 0.2891             | 1.4611                  | 0.2527                                           |
| 40            | 2.423   | 0.3844                   | 0.2226             | 1.3475                  | 0.3663                                           |
| 50            | 2.712   | 0.4333                   | 0.1737             | 1.2398                  | 0.4740                                           |
| 60            | 2.883   | 0.4598                   | 0.1472             | 1.1679                  | 0.5459                                           |
| 70            | 3.025   | 0.4807                   | 0.1263             | 1.1014                  | 0.6124                                           |
| 80            | 3.158   | 0.4994                   | 0.1076             | 1.0318                  | 0.6820                                           |
| 90            | 3.328   | 0.5222                   | 0.0848             | 0.9284                  | 0.7854                                           |
|               |         | 0.6070                   |                    |                         |                                                  |

## 2. Aktivierungsparameter und Lösungsmittelabhängigkeit

Bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde analog der Kinetik durch NMR-Analyse verfahren. Tab. 22 gibt die Daten für die graphische Auswertung (Abb. 40 und 41). Die mit dem Rechenprogramm ARHEY ermittelten Aktivierungsparameter sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tab. 22 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Umlagerung von 9 und 10 in Acetonitril; gemessen durch IR-Analyse

| System                | T<br>(Kelvin) | 1000/T | $10^4 k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | 5+log k | 7+log k/T |
|-----------------------|---------------|--------|--------------------------------|---------|-----------|
| <u>10</u> - <u>14</u> | 334.8         | 2.986  | 0.48                           | 0.6875  | 0.1547    |
|                       | 340.6         | 2.935  | 0.89                           | 0.9504  | 0.4181    |
|                       | 345.5         | 2.894  | 1.59                           | 1.2014  | 0.6637    |
|                       | 352.6         | 2.836  | 3.21                           | 1.5065  | 0.5985    |
|                       | 358.1         | 2.792  | 6.08                           | 1.7840  | 1.2299    |
| <u>9</u> - <u>13</u>  | 343.1         | 2.919  | 1.27                           | 1.1072  | 0.5682    |
|                       | 349.0         | 2.865  | 2.46                           | 1.3892  | 0.8494    |
|                       | 352.6         | 2.836  | 3.42                           | 1.5340  | 0.9863    |
|                       | 358.1         | 2.795  | 5.84                           | 1.7672  | 1.2122    |
|                       | 364.0         | 2.747  | 10.3                           | 2.0128  | 1.4518    |

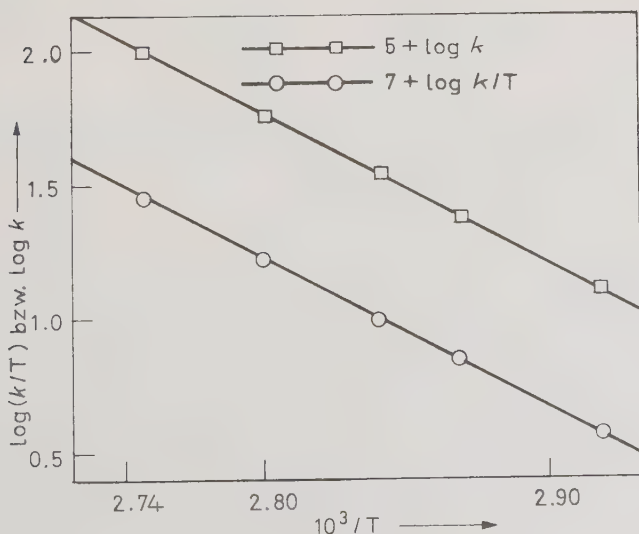
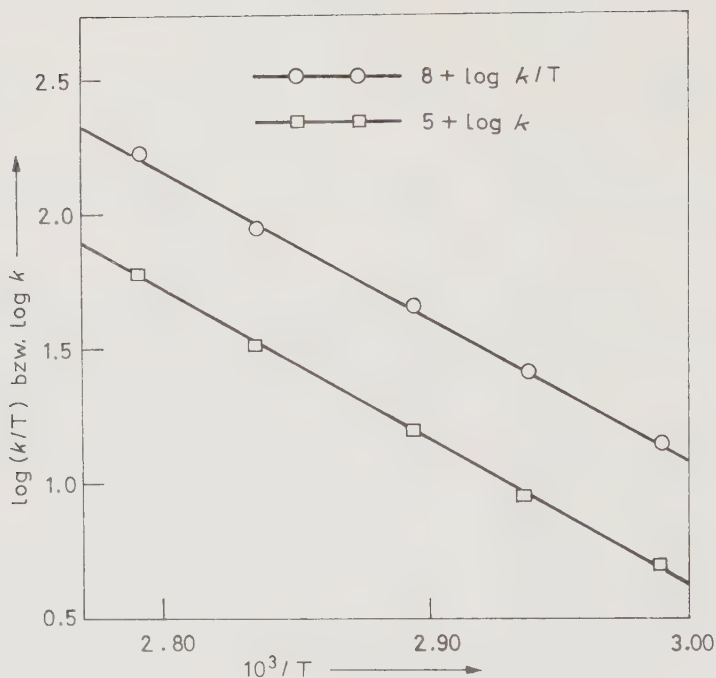


Abb. 40 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 in Acetonitril (IR-Analyse)



**Abb. 41** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung 10  $\rightarrow$  14 in Acetonitril (IR-Analyse)

Der  $k$ -Wert der Messung 10  $\rightarrow$  14 in Cyclohexan ist weniger genau als die übrigen, da Nebenreaktionen die Messung der langsamen Umlagerung störten. Bei größerem Umsatz als 22 % lagen die Meßpunkte nicht mehr auf einer Geraden, sondern wichen nach unten ab. Um die Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde in einer 0.8-proz. Lösung von 10 in Cyclohexan in einer 1.0 ml Küvette gemessen.

XII. Untersuchungen zur Stereospezifität der Umlagerung  
des Brom-cyclooctatetraens

Die Darstellung des  $\beta$ -Bromstyrols erfolgte nach NEF (80). Die Trennung der cis- und trans-Isomeren wurde durch 3malige präparative Gaschromatographie über eine 2 m -Säule (Apiezon M auf Kieselgur) mit 2 cm Durchmesser bei 140°C und 2.5 at N<sub>2</sub> erreicht (Retentionszeit: cis 65 min, trans 75 min). Beide Isomere wurden in mehr als 99.95-proz. Reinheit gewonnen. Als Verunreinigung lag jeweils das andere Isomere vor.

In der ersten Versuchsreihe wurden je 100 mg (0.55 mmol) 9 in 0.5 ml absol. Dimethylformamid gelöst und mit den aus Tab. 23 ersichtlichen Mengen Lithiumbromid versetzt. Nach 5-tägigem Erwärmen auf 87°C wurde mit Wasser/Äther ausgeschüttelt und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat vom Äther am Rotationsverdampfer befreit. Der Rückstand wurde gaschromatographisch untersucht (2 m Apiezon L, Einspritztemp. 230°C, Säulentemp. 150°C, 2.5 at N<sub>2</sub>, Retentionszeit: cis- $\beta$ -Brom-styrol 7,7 min, trans-Isomeres 9.5 min). Bei einer 64-fachen Verstärkung des cis-Peaks wurden die in Tab. 23 aufgeführten cis-Beimengungen gefunden. Zur Auswertung der Gaschromatogramme wurden die Peakflächen ausgeschnitten und gewogen. Der Flächenfaktor von cis- / trans-13 wurde gleich 1.00 gesetzt. Der cis-Gehalt hängt somit nicht vom Lithiumbromid-Zusatz ab.

Tab. 23 Stereospezifität der Umlagerung von 100 mg Brom-cyclooctatetraen (9) zu  $\beta$ -Bromstyrol (13) in 0.5 ml Dimethylformamid in Gegenwart von Lithiumbromid (5 d, 87°C)

| mg LiBr | % <u>cis-13</u> | % <u>trans-13</u> |
|---------|-----------------|-------------------|
| 0.0     | 0.18            | 99.82             |
| 96.8    | 0.18            | 99.82             |
| 249.5   | 0.17            | 99.83             |
| 401.5   | 0.14            | 99.86             |
| 778.5   | 0.22            | 99.78             |

In einer weiteren Versuchsreihe wurden je 0.1 ml 9 oder 13 mit 0.5 ml des in Tab. 24 angegebenen Lösungsmittels 6 Wochen auf 80°C erwärmt. Die Proben wurden ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch untersucht (Bedingungen wie oben). Die Resultate lehren, daß es zu einer thermischen oder katalysierten geometrischen Isomerisierung von trans- und cis-13 kommt. Vergleicht man die Gehalte an cis-13, die aus 9 in verschiedenen Solventien erhalten wurden, so ist keine vernünftige Beziehung erkennbar. Erst recht fehlt diese, wenn man den thermischen trans  $\rightarrow$  cis-Isomerisierungs-Anteil von trans-13 in den Vergleich einbezieht. Man gewinnt den Eindruck einer unbekannten Katalyse, vor allem wenn man 0.6 % cis-13 aus 9 mit 10.6 % cis-13 aus trans-13 in Acetonitril vergleicht.

Tab. 24 Stereospezifität der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 in verschiedenen Lösungsmitteln (6 Wochen, 80°C) und Prüfung der Thermostabilität von cis- und trans-13

| Substanz Lösungsmittel |             | % <u>cis</u><br>in <u>trans-13</u> |
|------------------------|-------------|------------------------------------|
| <u>9</u>               | ohne        | 9.4                                |
| <u>trans-13</u>        | ohne        | 6.8                                |
| <u>cis-13</u>          | ohne        | 79.5                               |
| <u>9</u>               | Brombenzol  | 11.0                               |
| <u>trans-13</u>        | Brombenzol  | 11.1                               |
| <u>9</u>               | Acetonitril | 0.6                                |
| <u>trans-13</u>        | Acetonitril | 10.6                               |
| <u>9</u>               | Essigsäure  | 3.3                                |
| <u>trans-13</u>        | Essigsäure  | 10.4                               |

Es stellte sich heraus, daß das cis-trans-Verhältnis von 13 bei der gaschromatographischen Untersuchung von der Einspritztemp. abhängig war. Spritzte man reines trans-13 unter sonst gleichen Bedingungen bei 150°C ein, so erhielt man 0.05 % cis-, bei 190°C 0.2 % cis- und bei 270°C gar zwischen 0.4 und 0.9 % cis-13 neben unverändertem trans-13.

In einer weiteren Reihe wurden je 0.1 ml 9 oder 0.1 ml reines trans-13 in Ampullen mit 0.5 ml des in Tab. 25 angegebenen Lösungsmittels eingeschmolzen und über 5 Halbwertszeiten der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 auf 80°C erwärmt. Wiederum wurde ohne weitere Aufarbeitung, diesmal bei 150°C Einspritztemp. unter sonst gleichen Bedingungen wie oben gaschromatographisch untersucht (Tab. 25). Hier sind es die 219 h-Werte ohne Solvens und im Brombenzol, deren Diskrepanz sinnstörend

ist. Bei den Versuchen mit 9 in Acetonitril und Eisessig liegt der Gehalt an cis-13 ein wenig höher als bei den mit trans-13 ausgeführten Blindproben.

Tab. 25. Stereospezifität der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 80°C

| Substanz        | Lösungsmittel | Rk-Zeit<br>(h) | % <u>cis</u><br>in <u>trans-13</u> |
|-----------------|---------------|----------------|------------------------------------|
| <u>trans-13</u> | ohne          | 0              | 0.04                               |
| <u>trans-13</u> | ohne          | 0              | 0.05                               |
| <u>9</u>        | ohne          | 219            | 2.9                                |
| <u>trans-13</u> | ohne          | 219            | 15.9                               |
| <u>9</u>        | Brombenzol    | 219            | 2.5                                |
| <u>trans-13</u> | Brombenzol    | 219            | 0.5                                |
| <u>9</u>        | Acetonitril   | 3.5            | 0.9                                |
| <u>trans-13</u> | Acetonitril   | 3.5            | 0.05                               |
| <u>9</u>        | Eisessig      | 3.5            | 1.8                                |
| <u>trans-13</u> | Eisessig      | 3.5            | 0.1                                |

Um der unbekannten, die Stereospezifität der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 beeinträchtigenden Katalyse auf die Spur zu kommen, wurden 9 bzw. trans-13 in sorgfältigst gereinigten Ampullen in einer Stickstoffatmosphäre unter verschiedenen Bedingungen auf 80°C erwärmt. Alle Proben wurden ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch untersucht, wobei diesmal der besseren Trennung wegen über eine 25 m-Kapillarsäule mit Apiezon L unter sonst gleichen Bedingungen wie oben (1 ml N<sub>2</sub>/min, Retentionszeiten: cis 3.4 min, trans 3.9 min) getrennt wurde. Die Reaktionsbedingungen und das cis : trans-Verhältnis der Proben gehen aus Tab. 26 hervor.

Tab. 26 Stereospezifität der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13, A: 219 h ohne Solfens, B: 3.5 h in 1 ml Acetonitril; die Werte in Klammern beziehen sich auf eine zweite Einspritzung derselben Lösung (Koll. = Kollidin)

| Substanz                | Bedingungen | Zusatz        | % cis- in<br><u>trans-13</u> |
|-------------------------|-------------|---------------|------------------------------|
| <u>9</u>                | A           |               | 2.67 (1.83)                  |
| <u>9</u>                | A           |               | 1.46                         |
| <u>9</u>                | A           |               | 2.03                         |
| <u>9</u>                | A           |               | 2.18 (2.67)                  |
| <u>trans-13</u>         | A           |               | 0.81                         |
| <u>trans-13</u>         | A           |               | 0.27 (0.22)                  |
| <u>trans-13</u>         | A           |               | 0.25 (0.21)                  |
| 57.8 mg <u>9</u>        | B           |               | 0.22                         |
| 58.4 mg <u>9</u>        | B           |               | 1.37                         |
| 43.9 mg <u>trans-13</u> | B           |               | 0.14                         |
| 42.9 mg <u>trans-13</u> | B           |               | 0.23                         |
| 42.9 mg <u>9</u>        | B           | 32.7 mg LiBr  | 0.96                         |
| 54.8 <u>9</u>           | B           | 26.1 mg LiBr  | 0.23 (0.28)                  |
| 42.9 mg <u>trans-13</u> | B           | 50.2 mg LiBr  | 0.21                         |
| 58.8 mg <u>trans-13</u> | B           | 41.2 mg LiBr  | 0.23 (0.24)                  |
| 58.8 mg <u>9</u>        | A           | 14.3 mg Koll. | 0.04                         |
| 51.6 mg <u>9</u>        | A           | 13.5 mg Koll. | 0.17                         |
| 44.7 mg <u>trans-13</u> | A           | 14.5 mg Koll. | 0.11                         |
| 40.1 mg <u>trans-13</u> | A           | 22.5 mg Koll. | 0.21                         |

Die Versuche mit 9 und trans-13 ohne Lösungsmittel oder Zusatz zeigen wiederum die mangelnde Reproduzierbarkeit: 1.5 - 2.7 % cis-13 aus 9 sowie 0.2 - 0.8 % cis-13 aus trans-13. Der Verdacht, daß eine Säurekatalyse (Spuren HBr) für die Bildung von cis-13 verantwortlich ist, erhält Nahrung in den Versuchen mit Kollidin-Zusatz. Hier

wird der cis-13-Anteil aus 9 bzw. trans-13 auf 0.04 - 0.21 % gedrückt. Man gewinnt den Eindruck, daß die Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 innerhalb der Nachweisgrenzen stereospezifisch trans-13 ergibt und daß die Spuren cis-13 aus trans-13 im Einspritzblock des Gaschromatographen entstehen. Vielleicht treten bei der Umlagerung 9  $\rightarrow$  13 Spuren von HBr auf, die die Bildung eines etwas höheren cis-13-Anteils veranlassen und durch Kollidin abgefangen werden. Die Versuche in Gegenwart von LiBr lassen keinen eindeutigen Einfluß erkennen.

### XIII. Isomerisierung von Brom-cyclooctatetraen (9) zu 7-Brom-benzocyclobuten (73)

#### A. Produktisolierung und konstitutionelle Sicherung

10.0 g (55 mmol) 9 (84-proz. 9 + 16 % 13) wurden in 20 ml einer 40-proz. Bromwasserstoff-Lösung in Eisessig (Dichte laut Hersteller, E.MERCK: 1.46; 29.2 g Lösung enthalten 11.7 g (144 mmol) HBr) unter Stickstoff 3.5 h im verschlossenen Kolben auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in 20 ml Methylenchlorid und 10 ml Wasser aufgenommen und vorsichtig durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die organische Phase wurde noch 2 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

1. Fraktion: 86-90°C/12 Torr, 2.71 g (27 %) 7-Brom-benzocyclobuten (73) als fahlgelbe Flüssigkeit;  $n_D^{26} = 1.5880$  (Lit.  $n_D^{26} = 1.5907$ );  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ : Abb. 26.

IR (Tetrachloräthylen): 2930, 3070, 2990, 3030 (CH), 580, 642, 1200, 700, 1425, 1453, 1790  $\text{cm}^{-1}$ .

(US 29) 7.065 mg Substanz, 13.500 mg  $\text{CO}_2$ , 2.450 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$  (183.1) Ber. C 52.47 H 3.85

Gef. C 52.15 H 3.88

2. Fraktion: 95-120°C/12 Torr, 2.06 g gelben Öls, das laut NMR-Spektrum ein Gemisch von 73 und 75 darstellte.

3. Fraktion: 120-125°C/12 Torr, 2.78 g (19 %)  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75) als farbloses Öl, das zu Kristallen vom Schmp. 73-74°C erstarrte, die laut NMR identisch sind mit dem Produkt, das aus 13 und Bromwasserstoff (siehe unten) erhalten wurde.

#### $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol (75)

1.02 g (5.57 mmol) trans- $\beta$ -Bromstyrol (13) wurden in 3 ml einer 40-proz. Bromwasserstoff-Lösung in Eisessig unter Stickstoff im geschlossenen Kolben 3.5 h auf 80°C erwärmt. Die Lösung wurde in 20 ml Methylenchlorid und 10 ml Wasser aufgenommen und mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Nach Aufarbeitung wie oben wurde der teilkristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 1.42 g (97 %) 75 als farblose Nadeln vom Schmp. 71 - 72°C (Lit. (82) 73-74°C), die laut NMR und Misch-Schmp.

identisch sind mit einem Produkt, das nach GLASER aus Styrol und Brom gewonnen wurde (82).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\tau = 2.67$  (s, 5 arom. H), 4.85 (dd,  $J_{\alpha, \beta} = 9.0$  Hz,  $J_{\alpha, \beta'} = 6.0$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 5.83-6.12 (m,  $\beta\text{-H}$ ).

IR(Tetrachloräthylen): 3040, 3065, 3090 (CH), 690, 600, 1193, 1229, 1432, 1490  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Reaktion von 73 mit Kalium-tert.-butylat

Zur konstitutionellen Sicherung wurde nach CAVA, LITTLE und NAPIER (48) 1.0 g (5.5 mmol) 73 in 12 ml tert.-Butylalkohol gelöst und mit 1.5 g (13.4 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt, wobei sofort eine violette Farbe auftrat. Nach 7 h im  $80^\circ\text{C}$ -Bad (unter Wasserausschluß) wurde in 40 ml Wasser aufgenommen und mit 2 mal 40 ml Pentan ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet; nach Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 510 mg gelbes Öl, das beim Anreiben mit wenig Pentan kristallisierte. Sublimation bei  $100^\circ\text{C}$  (Bad)/0.5 Torr) ergab 420 mg (75 %) 6a, -10b-Dihydro-benz[a]biphenylen (70), dem Dimeren des Benzocyclobutadien; blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $73\text{--}74^\circ\text{C}$  (Lit. (48):  $74\text{--}74.5^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Abb. 27.

UV(Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 216 nm (4.41), 266 nm (3.90), 273 nm (3.87); Lit.: 215 (4.50), 266 (3.96), 273 nm (3.93).

#### Reaktion von Chlor-cyclooctatetraen mit Bromwasserstoff in Eisessig

7.0 g (50.7 mmol) 7 wurden in 25 ml 40-proz. Bromwasserstoff in Eisessig unter Stickstoff im zugeschmolzenen

Glasrohr 3 d auf 70°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in 40 ml Methylenchlorid und 10 ml Wasser aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, 2 mal mit 20 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abrotieren des Solvens destillierte man bei 88-95°C/12 Torr 4.36 g (47 %) 73 als gelbe Flüssigkeit. Aus dem zurückbleibenden Teer wurden bis 150°C (Bad)/12 Torr keine weiteren flüchtigen Bestandteile gewonnen.

Reaktion von Brom-cyclooctatetraen mit Deuteriumbromid in [0-D]-Essigsäure

6.00 g (32.8 mmol) 9 wurden mit 6 ml einer 40-proz. Lösung von Deuteriumbromid in [0-D]-Essigsäure (99 % D) (unter der Annahme, daß die Dichte von DBr/AcOD gleich ist der Dichte von HBr/AcOH entsprechen 6 ml der Lösung 3.50 g (42.7 mmol) DBr) unter Stickstoff im Einschmelzrohr 5 h auf 80°C erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch fraktionierte Destillation 3 Fraktionen.

1. Fraktion: 104-107°C/21 Torr, 1.32 g (22 %) d<sub>x</sub>-73.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.80 (m, arom. H), 4.67 (m, 7-H), 6.28 (m, 8-H<sub>A</sub>), 6.60 (m, 8-H<sub>B</sub>),

MS (70 eV, 8 kV, Raumtemp.): m/e = 186 (3 %), 189 (20 %), 184 (7 %), 183 (20 %), 182 (5 %), 104 (100 %), 103 (13 %).

Die Massenzahlen mit ihren Intensitäten stehen für die folgenden Isotopenkombinationen (I<sub>x</sub> = Bandenintensität bei m/e = x):

|              |                                                                       |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 182 (0.9 cm) | D <sub>0</sub> , <sup>79</sup> Br                                     |
| 183 (4.0 cm) | D <sub>1</sub> , <sup>79</sup> Br                                     |
| 184 (1.4 cm) | D <sub>2</sub> , <sup>79</sup> Br + D <sub>0</sub> , <sup>81</sup> Br |
| 185 (3.9 cm) | D <sub>1</sub> , <sup>81</sup> Br                                     |
| 186 (0.6 cm) | D <sub>2</sub> , <sup>81</sup> Br                                     |

Summe der Intensitäten der Massenzahlen: 10.8

Der prozentuale Anteil von D<sub>1</sub>-73 im D<sub>x</sub>-73-Gemisch errechnete sich aus der Summe der Intensitäten der Massenzahlen 183 und 185, die für die beiden Bromisotopen stehen, wenn man durch die Summe aller oben angegebenen Intensitäten der Massenzahlen 182 bis 186 dividiert. Für D<sub>0</sub>-73 ist von den beiden Bromisotopen nur eine Massenzahl isoliert, die andere fällt bei m/e = 184 zusammen mit der Massenzahl, die für das Molekül steht, das neben <sup>79</sup>Br 2 Deuteriumatome besitzt. Da die beiden Peaks der Bromisotopen in erster Näherung die gleiche Intensität besitzen, wird für die Berechnung des Prozentanteils im Produktgemisch die Intensität des einen Peaks mit 2 multipliziert. Die Berechnung des %-Anteils von D<sub>2</sub>-73 wurde analog dem von D<sub>0</sub>-73 ermittelt. Die prozentuale Zusammensetzung des Produkts errechnete sich demnach zu:

$$\begin{aligned} \% D_0 &= \frac{2 \cdot I_{182} \cdot 100}{\sum I_{182-186}} = 17 \% \\ \% D_1 &= \frac{(I_{183} + I_{185}) \cdot 100}{\sum I_{182-186}} = 73 \% \\ \% D_2 &= \frac{2 \cdot I_{186} \cdot 100}{\sum I_{182-186}} = 11 \% \end{aligned}$$

Um den Rechenweg nicht unnötig zu komplizieren, wurde der <sup>13</sup>C-Gehalt bei dieser Rechnung nicht berücksichtigt, zumal der Meßfehler mit 5-10 % wesentlich größer ist als der Fehler durch den nichtberücksichtigten <sup>13</sup>C-Gehalt.

2. Fraktion: 110-130°C/21 Torr, 0.45 g. Diese Fraktion enthielt laut NMR-Spektrum weitere 0.37 g (6 %)  $D_x\text{-}\underline{73}$  sowie 0.08 g (1 %)  $D_x\text{-}\underline{75}$ . Bei der Berechnung der Ausbeuten wurde davon ausgegangen, daß in 73 das 7-H und 75 das  $\alpha$ -H keinem Deuteriumaustausch unterliegt, was nicht geprüft wurde.

3. Fraktion: 140-145°C/21 Torr, 3.92 g (45 %) 75, Schmp. (aus Äthanol) 64-69°C.

MS (70 ev, 8 kV, 85°C): m/e = 268 (2 %), 267 (10 %), 266 (6 %), 265 (19 %), 264 (6 %), 263 (9 %), 262 (4 %), 104 (100%).

Die Massenzahlen mit ihren Intensitäten stehen für die folgenden Isotopenkombinationen:

|              |                                                                                     |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 268 (0.3 cm) | $D_2, {}^{81}\text{Br}, {}^{81}\text{Br}$                                           |
| 267 (1.8 cm) | $D_1, {}^{81}\text{Br}, {}^{81}\text{Br}$                                           |
| 266 (1.1 cm) | $D_0, {}^{81}\text{Br}, {}^{81}\text{Br} + D_2, {}^{81}\text{Br}, {}^{79}\text{Br}$ |
| 265 (3.4 cm) | $D_1, {}^{81}\text{Br}, {}^{79}\text{Br}$                                           |
| 264 (1.1 cm) | $D_0, {}^{81}\text{Br}, {}^{79}\text{Br} + D_2, {}^{79}\text{Br}, {}^{79}\text{Br}$ |
| 263 (1.7 cm) | $D_1, {}^{79}\text{Br}, {}^{79}\text{Br}$                                           |
| 262 (0.4 cm) | $D_0, {}^{79}\text{Br}, {}^{79}\text{Br}$                                           |

Der Prozentanteil von  $D_1\text{-}\underline{75}$  im  $D_x\text{-}\underline{75}$ -Gemisch errechnet sich aus der Summe der Intensitäten der Massenzahlen 267, 265 und 263 dividiert durch die Summe der Intensitäten aller oben angegebenen Massenzahlen. Für  $D_0$  und  $D_2$  ist von den Peaks bei je 3 Massenzahlen, die durch 2 mal 2 Bromisotope hervorgerufen werden, jeweils nur einer isoliert. In erster Näherung stellt die Intensität der Peaks bei m/e = 262 und 268 je ein viertel der Gesamtintensität der Peaks von  $D_0$ - und  $D_2\text{-}\underline{75}$  dar. Die prozentuale Zusammensetzung des Produkts errechnet sich demnach zu:

$$\% D_0 = \frac{4 \cdot I_{262} \cdot 100}{\Sigma I_{262-268}} = 16 \%$$

$$\% D_1 = \frac{(I_{263} + I_{265} + I_{267}) \cdot 100}{\Sigma I_{262-268}} = 70 \%$$

$$\% D_2 = \frac{4 \cdot I_{268} \cdot 100}{\Sigma I_{262-268}} = 12 \%$$

Bei einem weiteren Versuch wurden 7.5 g (41.0 mmol) 9 in 30 ml einer 40proz. Lösung von DBr (21 g, 256 mmol) in [O-D]-Essigsäure (99 % D) 29 h auf 70°C erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1.12 g (15 %)  $D_x$ -73. Aus dem Massenspektrum errechnet sich die folgende Produktzusammensetzung:

$D_0$ -73: 9 %

$D_1$ -73: 74 %

$D_2$ -73: 16 %

$D_3$ -73: 3

#### B. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der konkurrierenden Reaktionswege

a. Je 2.00 g (10.9 mmol) 9 (99-proz., 1 % 13) wurden in 2.0 ml 40-proz. Bromwasserstoff in Eisessig ( $d = 1.46$ ; 2.9 g, 14.4 mmol, 1.3 Moläquivalente HBr) gelöst und unter Stickstoff im Glasrohr eingeschmolzen; für den Versuch bei 42.0°C wurden die halben Mengen verwendet. Die Reaktionszeiten und Temperaturen finden sich in Tab. 12. Anschließend nahm man die dunkelbraune Lösung in 10 ml Methylenchlorid und 5 ml Wasser auf, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, wusch mit 2 mal 5 ml Wasser und trocknete die organische Phase über Calciumchlorid. Nach Entfernen des Lö-

sungsmittels wurden die flüchtigen Anteile bei 20-90°C (Bad)/0.5 Torr destilliert. Anschließend wurde den teilkristallinen Reaktionsprodukten Tetramethylcyclobutandion zugewogen, alles in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und durch das Maschinenintegral der Signale bei  $\tau$  4.67 (für 73), 4.85 (für 75) und 8.70 für den Standard analysiert.

Über Gl. (11) wurden die Ausbeuten an 73 und 75 (Tab. 12) berechnet. Als Beispiel sei der Wert von 42.0°C aufgeführt:

Zugewogener Standard: 55.6 mg (0.397 mmol)

Integralhöhen:  $h(\underline{73}) = 8.4 \text{ cm}$   $p(\underline{73}) = 1$

$h(\underline{75}) = 11.6 \text{ cm}$   $p(\underline{75}) = 1$

$h(\text{St}) = 15.5 \text{ cm}$   $p(\text{St}) = 12$

$$(\underline{73}) = \frac{8.4 \cdot 12 \cdot 0.397}{15.5 \cdot 1} = 2.58 \text{ mmol (47 \%)}$$

$$(\underline{75}) = \frac{1.6 \cdot 12 \cdot 0.397}{15.5 \cdot 1} = 0.49 \text{ mmol (9 \%)}$$

b. Führte man die Reaktionen von 9 mit HBr/Eisessig so durch, daß 1.00 g (5.46 mmol) 9 in 5 ml 40-proz. HBr/Eisessig (36 mmol, 6.3 Moläquivalente HBr) gelöst waren, so erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung bei 42.0°C 21 % 73 und 3 % 75 und bei 60.0°C 14 % und 3 % 75.

c. In 100 ml 40-proz. Bromwasserstoff in Eisessig (721 mmol HBr) wurden 5.0 g (27.3 mmol) 9 bei Raumtemp. gerührt. Nach 3 Wochen begann sich eine kristalline Masse abzuscheiden. Das Reaktionsgemisch wurde nach 4 Monaten wie üblich aufgearbeitet. Dabei erhielt ich 3.35 g einer braunschwarzen, teilkristallinen Masse, aus der in Tetrachlorkohlen-

stoff 2.73 g schmutzigbrauner Kristalle vom Schmp. 105-110°C kristallisierten. Eine weitere Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff brachte 2.35 g (20 %) brauner Nadeln vom Schmp. 110-112°C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ :  $\tau = 3.45$  (d,  $J = 8.2$  Hz, 1 olefin. Proton), 4.88 - 5.73 (m, 3 Protonen), 6.47 - 7.53 (m, 6 Protonen).

(US 50) 4.561 mg Substanz, 3.807 mg  $\text{CO}_2$ , 0.970 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_4$  (425.8) Ber. C 22.57 H 2.36

Gef. C 22.78 H 2.38

Mol.-Masse 425 (osmometr. in Aceton).

#### XIV. Isomerisierung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-triens zu $\beta$ -Bromäthylbenzol

7-Brom-cycloocta-1,3,5-trien (25) wurde nach GASTEIGER durch Addition von Bromwasserstoff in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei -70°C dargestellt. Die Ausbeuten verschiedener Ansätze entsprachen der Literatur (9).

##### A. Bruttoreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln

###### Dioxan

5.0 g (27.0 mmol) eines destillierten Gemischs aus 7-Brom-cyclooctatrien (25) und seinem bicyclischen Tautomeren 26 wurden bei Raumtemp. in 20 ml frisch getrocknetem Dioxan unter Stickstoff gelöst und 16 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 150 ml Wasser aufgenommen und mit 5 mal 40 ml Äther extrahiert. Die vereinigt-

ten Äther. Phasen wusch man 2 mal mit 20 ml Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abrotiert; bei 40-45°C/0.1 Torr gingen 3.10 g (62 %)  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24) als farblose Flüssigkeit über.

<sup>1</sup>H-NMR(ohne Lösungsmittel):  $\tau$  = 2.83 (m, 5 aromat. H), 5.00 (q,  $\alpha$ -H), 8.22 (d, J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

In einem weiteren Versuch wurden 2.40 g (22,7 mmol) 25 und 26 in 50 ml Dioxan 14 h unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Man erhielt bei 25°C (Bad)/0.001 Torr 1.5 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut NMR-Analyse mit Cyclohexan als Standard 31 % 7-Brommethyl-cycloheptatrien (79) und 5 % 24 enthielt. Eine bei 60°C (Bad)/0.001 Torr übergehende Fraktion enthielt 1.20 g (29 %) 25 und 26. Zur NMR-spektrealen Ausbeute-Bestimmung wurden die Integrale des Fünf-Protonen-Multipletts bei  $\tau$  2.83 für 24, des Zwei-Protonen-Multipletts bei 3.30 für 79 und des Multipletts der 4 bzw. 6 Protonen bei 3.9 von 25 und 26 (in erster Näherung mit 5 H gleichgesetzt) sowie des Zwölf-Protonen-Singulets bei 8.03 des Standards (Tetramethyl-cyclobutandion) ausgewertet.

### Nitromethan

a. 514 mg (2.78 mmol) 25 wurden in 1 ml Nitromethan unter Stickstoff in einer verschlossenen Ampulle 0.5 h auf 70°C erwärmt; von Harzen wurde abdekantiert. Anschließend rotierte man das Nitromethan ab und destillierte bei 50-100°C (Bad)/0.1 Torr. Im NMR-Spektrum mit Cyclohexan als Standard wurden 32 % 24 neben Spuren von 79 nachgewiesen.

b. In einem weiteren Versuch wurde zur Lösung von 514 mg (2.78 mmol) 25 in 1 ml Nitromethan 0.50 ml 40-proz. Bromwasserstoff in Eisessig gegeben. In 30 min bei 70°C traten wie bei den folgenden Versuchen keine unlöslichen Harze auf. Nach Aufarbeitung wie oben wurden mit Cyclohexan als Standard im NMR-Spektrum 21 % 24 nachgewiesen.

c. 320 mg (1.87 mmol) 25 und 26 in 0.50 ml Nitromethan wurden mit 0.1 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 1 h bei 50°C wurden nach üblicher Aufarbeitung wie oben durch NMR-Analyse mit Standard 30 % 24 analysiert.

d. Gab man zu 420 mg (2.27 mmol) 25 und 26 in 0.5 ml Nitromethan 0.1 ml Dichloressigsäure, so erhielt man nach 1 h bei 50°C und üblicher Aufarbeitung 30 % 24, wie oben nachgewiesen.

### Essigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden 274.6 mg (1.43 mmol) 25 mit Cyclohexan als Standard in 0.20 ml Tetradeuterioessigsäure gelöst. Nach 12 h bei 50°C wurden durch NMR-Analyse 66 % eines Gemischs aus 24 und [ $\beta$ -D]-24 nachgewiesen.

### B. Umlagerung des 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-triens

#### 1. Darstellung von 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-trien und 8-Deuterio-homotropylium-bromid

10.4 g (100 mmol) 1 wurden bei Raumtemp. in 100 ml Pentan unter Stickstoff gelöst und auf -190°C gekühlt. Bei die-

ser Temp. wurden 20 ml Deuteriumbromid (83) aufkondensiert. Nach dem Auftauen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ließ man das heterogene Reaktionsgemisch 2 d bei  $-78^{\circ}\text{C}$  stehen, wobei die Pentanphase farblos wurde. Überschüss. Bromwasserstoff und Lösungsmittel wurden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.1 Torr abgezogen. Der abgeschiedene Kristallbrei wurde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in 20 ml Pentan gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wieder zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 13.3 g (72 %) 25a und 25b. NMR-Spektrum: Abb. 27 und 28.

Intensitätsverhältnis der Protonen in  $\text{SO}_2$  - hier findet Ionisation zu 76a und 76b statt - nach steigenden  $\tau$ -Werten geordnet: 5 : 2 : 0.59 : 0.41. Die beiden letzten Signale stammen von  $8_{\text{x}}\text{-H}$  und  $8_{\text{n}}\text{-H}$ .

MS(70 eV, 8 kV,  $40^{\circ}\text{C}$ ): m/e = 188 (0.01 %), 187 (1.0 %), 186 (0.05 %), 185 (1.0 %), 106 (100 %). Der 100 %-Peak geht auf  $(\text{M-Br})^{\oplus}$  zurück.

Bei einem weiteren Versuch wurden 2.08 g (20 mmol) 1 bei  $-60^{\circ}\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  in 30 ml  $\text{SO}_2$  gelöst und auf  $-190^{\circ}\text{C}$  gekühlt; bei dieser Temp. wurden 4 ml Deuteriumbromid aufkondensiert. Nach 24 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde die farblose Lösung bei  $-60^{\circ}\text{C}$ /0.1 Torr auf 10 ml eingeengt. Ein bei  $-60^{\circ}\text{C}$  aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte das gleiche Protonenverhältnis wie das in Pentan dargestellte Produkt. Das Lösungsmittel wurde bei  $-50^{\circ}\text{C}$  vollends abgezogen. Nach Umkristallisation aus Pentan bei tiefer Temp. erhielt man 2.79 g (75 %) 25a und 25b.

## 2. Umlagerung

1.27 g (6.8 mmol) 25a und 25b (mit ihren im Gleichgewicht stehenden Bicyclen, 96 % D) wurden in 10 ml Acetonitril in einer verschlossenen Ampulle 4 h unter Stickstoff auf 110°C erwärmt. Das Acetonitril wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei 25-30°C (Bad)/0.001 Torr destilliert. Man erhielt 350 mg (28 %)  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -deuterioäthylbenzol. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 2.70 (m, arom. H) 4.86 (breites t,  $\alpha$ -H), 8.05 (breites d, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{D}$ ). Das Intensitätsverhältnis von 15.9 (5 arom. H): 3.2 ( $\alpha$ -H): 7.0 ( $\text{CH}_2\text{D}$ ) lehrt, daß 24 zu 73 % in  $\beta$ -Stellung monodeuteriert ist.

### C. 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (79)

#### 1. Isolierung bei der Umlagerung des 7-Brom-cycloocta-1,3,5-triens

10.0 g (54 mmol) kristallines 25 in 40 ml frisch getrocknetem Dioxan wurden unter Stickstoff gelöst und mit 10 g gepulvertem Dinatriumphosphat (vorher durch 3stdg. Erwärmen auf 400°C vom Kristallwasser befreit) versetzt. Der verschlossene Reaktionskolben wurde anschließend 6 h in ein 120°C Bad eingetaucht, wobei man das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer kräftig rührte. Während der Reaktion färbte sich das Gemisch blaßgelb. Nach dem Abkühlen wurde vom Niederschlag abzentrifugiert, wobei sich die Lösung braun färbte. Der Niederschlag wurde mit 40 ml Aceton gewaschen, die Acetonlösung mit der Mutterlauge ver-

einigt und der Niederschlag verworfen. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trennte durch Destillation im Hochvak. bei Raumtemp. von hochsiedenden Bestandteilen ab; das flüchtige Produkt wurde in einer Kühlfalle kondensiert. Eine Feindestillation ergab einen Vorlauf, der bei Raumtemp. übergang und Styrol enthielt; die Hauptfraktion bei 46°C/0.15 Torr bestand aus 2.40 g (24 %) 79. Letzteres verfärbte sich an der Luft in wenigen min von fahlgelb nach dunkelbraun. Unter Stickstoff ist es bei -78°C längere Zeit gut haltbar.  $n_D^{20} = 1.5679$ ; NMR-Spektrum: Abb. 29.

IR (Film): 3010 (CH), 1369, 1260, 1275  $\text{cm}^{-1}$ .

(US 38) 7.448 mg Substanz, 14.296 mg  $\text{CO}_2$ , 3.390 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Bromidbestimmung wurde die Substanz nach SCHÖNINGER verbrannt (83). Die Titration des Bromids erfolgte nach VOLHARD.

6.392 mg Substanz, 3.42 ml 0.01 N  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$  (185.1) Ber. C 51.92 H 4.90 Br 43.18

Gef. C 52.38 H 5.09 Br 42.76

## 2. Addukt des Tetracyanäthylens

6,6,7,7-Tetracyan-tricyclo[4.2.1.0<sup>2.4</sup>]non-8-enyl-(3)-methylbromid (87)

1.60 g (12.5 mmol) Tetracyanäthylen wurden bei Raumtemp. unter Stickstoff in 50 ml Essigester mit 1.11 g (6.0 mmol) 79 versetzt. Die sofort auftretende, tiefrote

Farbe verschwand nach wenigen min fast völlig. Die Lösung wurde weitere 10 d bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Anschließend rotierte man das Lösungsmittel ab. Aus dem Rückstand wurde durch Erwärmen bis 100°C/0.001 Torr das überschüss. Tetracyanäthylen absublimiert. Aus Aceton/Pentan erhielt man 857 mg (46 %) des Addukts 87 Schmp. 166-168°C (Zers.); NMR-Spektrum: Abb. 31.

(US 28) 3.963 mg Substanz, 7.823 mg CO<sub>2</sub>, 1.020 mg H<sub>2</sub>O;  
2.100 mg Substanz, 0.343 ml N<sub>2</sub> bei 24°C und 724 Torr.

|                                                         |      |         |        |         |
|---------------------------------------------------------|------|---------|--------|---------|
| C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>4</sub> (313.2) | Ber. | C 53.70 | H 2.90 | N 17.89 |
|                                                         | Gef. | C 53.87 | H 2.88 | N 17.88 |

### 3. Versuche zur unabhängigen Darstellung von 7-Brommethylcyclohepta-1,3,5-trien

#### a. Aus 7-Hydroxymethylcyclohepta-1,3,5-trien (89)

α. 2.00 g (16.4 mmol) 89 (54) wurden bei Raumtemp. unter Stickstoff in 10 ml Pentan gelöst; bei -190°C wurden 2 ml Bromwasserstoff aufkondensiert. Anschließend bewahrte man 24 h bei -78°C auf. Bei -50°C wurde der überschüss. Bromwasserstoff und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand bestand aus dunklem Harz; ein NMR-Spektrum des CDCl<sub>3</sub>-Extrakts zeigte nur breite, nicht zuzuordnende Banden.

β. Bei einem weiteren Versuch, bei dem 2.00g 89 ohne Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen wie oben mit Bromwasserstoff behandelt wurden, ergab ebenfalls nur Harze.

γ. Zur Suspensium von 5.32 g (20.3 mmol) Triphenylphosphin und 6.62 g (19.9 mmol) Tetrabrommethan in 20 ml Pentan wurden - der Methode von LEE (85) folgend - bei 0°C unter Stickstoff 1.45 g (11.9 mmol) 89 in 10 ml Pentan in 30 min zugetropft, wobei sich die Lösung braun färbte. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, vom Niederschlag (verworfen) abdekantiert und durch Abrotieren vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation ergab bei 50-60°C (Bad)/12 Torr 1.07 g (87 %) NMR-reines Styrol.

δ. 610 mg (5.0 mmol) 89 in 50 ml Pyridin wurden bei Raumtemp. mit 0.16 ml (2 mmol) Phosphortribromid versetzt. Nach 1 h Rühren unter Stickstoff wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert und mit 5 mal 20 ml Äther extrahiert. Die äther. Phasen wurden 1 mal mit 10 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeschüttelt, mit 20 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch mit Cyclohexan als Standard untersucht; es enthielt 12 % Styrol und 3 % α-Bromäthylbenzol neben 20 % nicht umgesetzten Alkohols.

b. Aus Cyclohepta-1,3,5-trien-7-yl-methyl-toluolsulfonat (90)

1.63 g (7.2 mmol) 90 (54) wurden in 20 ml Äther unter Stickstoff gelöst. Bei -90°C wurden 2 ml Bromwasserstoff aufkondensiert. Anschließend bewahrte man 5 h bei -78°C auf und zog bei -40°C überschüss. Bromwasserstoff

und das Lösungsmittel ab. Der harzige Rückstand enthielt keine bis 100°C/0.001 Torr flüchtigen Bestandteile.

Bei einem weiteren Versuch wurden 1.26 g (5.6 mmol) 90 und 1.00 g (11.5 mmol) Lithiumbromid in 15 ml absol. Dimethylsulfoxid 20 h bei 50°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten mit Wasser/Äther wurde destilliert: 90 mg einer Flüssigkeit, die laut NMR-Analyse 9 % Styrol und 3 % 24 enthielt.

c. Aus Cyclohepta-1,3,5-trienyl-(7)-methyl-methansulfonat

Darstellung des Sulfonats: Zur Lösung von 2.73 g (22.4 mmol) 7-Hydroxymethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (89) in 40 ml absol. Äther wurden bei -78°C unter Stickstoff 24.3 mmol n-Butyllithium in 10 ml Hexan in 5 min zugetropft. Anschließend versetzte man mit 2.7 g (25 mmol) frisch destilliertem Methansulfochlorid. Während 1 h ließ man auf -20°C auftauen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Bei -20 bis -10°C wurde noch 1.5 h gerührt, dann goß man auf 100 ml Eiswasser und extrahierte 4 mal mit je 20 ml Äther. Die vereinigten Ätherphasen wurden bei -20°C über Magnesiumsulfat getrocknet und auf 20 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisierten 2.05 g (46 %) Cyclohepta-1,3,5-trienyl-(7)-methyl-methansulfonat als farblose Nadeln, die sich nach Trocknen bei -20°C/0.001 Torr schon unterhalb 0°C langsam zersetzten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 30.

(US 25) 2.377 mg Substanz 4.515 mg CO<sub>2</sub>, 1.370 mg H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{12}O_3S$  (200.3) Ber. C 53.97 H 6.04

Gef. C 51.84 H 6.45

Da die Zersetzung der Substanz bereits bei der Analysen-  
einwaage begann, sind die Werte als befriedigend anzuse-  
hen.

Eine Lösung des Mesylats, hergestellt aus 1.35 g  
(11.1 mmol) Alkohol, in 20 ml Äther tropfte man bei  $-20^{\circ}C$   
zur gerührten Lösung von 4.0 g (46 mmol) Lithiumbromid in  
20 ml eines 1:1-Gemisches aus Dimethylsulfoxid und Dime-  
thylformamid. Die heterogene Mischung wurde durch Abzie-  
hen des Äthers bei  $-20^{\circ}C$  homogenisiert. Nach 20 h Rühren  
bei  $-20^{\circ}C$  wurde mit Äther/Wasser ausgeschüttelt. Bei  $-20^{\circ}C$   
wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet  
und vom Lösungsmittel befreit. Bei  $30^{\circ}C$  wurde im Hochvak.  
umkondensiert, wobei die Vorlage mit flüss. Stickstoff ge-  
kühlt wurde. Man erhielt 420 mg (36 %) einer Flüssigkeit,  
die neben unbekannten Verunreinigungen zum überwiegenden  
Teil aus Styrol bestand.

#### 4. Unabhängige Synthese des Addukts 87

6,6,7,7-Tetracyan-tricyclo[4.2.1.0<sup>2.4</sup>]non-8-enyl-3-methyl-  
toluolsulfonat (91)

4.85 g (17.6 mmol) Tosylat 90 wurden in 20 ml Aceto-  
nitril mit 3.20 g (25 mmol) Tetracyanäthylen unter Stick-  
stoff bei Raumtemp. versetzt. Nach 24 h Stehen bei Raum-  
temp. wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abge-  
zogen und der Rückstand 3 mal aus Aceton umkristallisiert:

3.28 g (46 %) 91 vom Schmp. 150.5-152°C (Zers.). Aus der Mutterlauge isolierte ich weitere 1.35 g 91 vom Zers.-P. 147-149°C, Gesamtausb. 65 %. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Abb. 32.

(US 23) 5.707 mg Substanz, 13.042 mg CO<sub>2</sub>, 2.020 mg H<sub>2</sub>O;  
2.908 mg Substanz, 0.372 ml N<sub>2</sub> bei 26°C und 722 Torr;  
6.530 mg Substanz, 3.27 ml 0.005 M Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 62.36 H 3.99 N 13.85 S 7.93  
(404.4) Gef. C 62.37 H 3.96 N 13.87 S 8.03  
Mol.-Masse 399 (osmometr. in Aceton)

#### Überführung in Addukt 87

Unter Stickstoff wurden 1.50 g (3.7 mmol) 91 mit 5.0 g (57 mmol) wasserfreiem Lithiumbromid in 25 ml absol. Dimethylsulfoxid 12 h auf 70°C erwärmt. Die dunkelbraune Lösung wurde in 200 ml Wasser aufgenommen und rasch mit 4 mal 50 ml Äther ausgeschüttelt. Dabei machte sich der Geruch von Cyanwasserstoff bemerkbar. Die vereinigten Ätherphasen wurden noch mit 2 mal 20 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 2 mal aus Aceton/Pentan umkristallisiert: 138.3 mg (12 %) 87 mit Schmp. 162-166°C (Zers.). Der Misch-Schmp. mit dem Addukt aus 79 und Tetracyanäthylen lag bei 163-166°C; die NMR- und IR-Spektren waren identisch.

## 5. Weiterreaktion zu Benzol-Derivaten

a. 282.4 mg (1.53 mmol) 7-Brommethyl-cycloheptatrien (79) wurden in 2.0 ml Tetradeuterioessigsäure (35 mmol, 2,3 Äquivalente) unter Zusatz von 37.3 mg (0.447 mmol) Cyclohexan unter Stickstoff 15 h auf 50°C erwärmt. Ein NMR-Spektrum zeigte die Banden von  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24) und seinem  $\beta$ -Deuterio-Derivat nebeneinander. Die Gesamtausb. wurde durch Integration von  $C_6H_5$  bei  $\tau$  2.83 gegen das Singueltt der 12 Protonen des Cyclohexans ermittelt. Zur Berechnung der Ausb. diente Gl.(10).

Cyclohexan: 37.7 mg = 0.447 mmol;

Integralhöhen: h (st) = 13.9 cm p (st) = 12

h (24) = 19.2 cm p (24) = 5

$$\underline{24} = \frac{19.2 \cdot 12 \cdot 0.447}{13.9 \cdot 5} = 1.48 \text{ mmol (97 \%)}$$

Das Intensitätsverhältnis des  $\alpha$ -Protons zur Methylgruppe von 3.5 : 8.4 lehrte, daß das Produkt aus 80 %  $D_0$ - und 20 %  $D_1$ -24 bestand.

b. Bei der Umlagerung von 150 mg (0.81 mmol) 79 in 654 mg (10 mmol, 12 Äquivalente) [0-D]-Essigsäure (99 % D) ermittelte man aus der NMR-Analyse 92 %  $D_X$ -24. Das Verhältnis von  $D_0$  :  $D_1$  :  $D_2$  wurde aus dem Massenspektrum berechnet, wie oben für 73 beschrieben: 17 %  $D_0$ -, 64 %  $D_1$ - und 17 %  $D_2$ -24. Das NMR-Spektrum zeigt wie oben den  $\beta$ -Einbau des Deuteriums an.

c. Bei einem weiteren Versuch wurden 310.6 mg (1.68 mmol) 79 in einer 4-proz. Bromwasserstoff-Lösung in  $D_4$ -Essigsäure

12 h auf 50°C erwärmt. Die NMR-Analyse mit Cyclohexan als Standard ergab 92 % D<sub>x</sub>-24.

d. 283.9 mg (1.56 mmol) 79 und 122.6 mg (1.66 mmol) wasserfreies Lithiumcarbonat wurden in 1 ml Tetradeuterio-essigsäure (99 % D) gelöst. Nach 12 h bei 50°C ergab die NMR-Analyse mit Cyclohexan als Standard 103 % Styrol.

e. 229.1 mg (1.24 mmol) 79 wurden mit 57.7 mg Cyclohexan in 0.2 ml frisch getrocknetem Dioxan in einem NMR-Röhrchen 12 h auf 110°C erwärmt. Die NMR-Analyse wie oben ergab 84 % 24.

f. 259.6 mg (1.40 mmol) 79 und 44.7 mg Cyclohexan als Standard wurden in 0.2 ml Trideuterio-nitromethan 15 h auf 50°C erwärmt. NMR-Analyse wie oben ergab 92 % 24.

#### D. 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien (86)

In einem auf 15°C thermostatisiertem Kolben wurden unter Stickstoffdusche 4.21 g (23.0 mmol) kristallines 7-Brom-cycloocta-1,3,5-trien (25) in 170 ml gerührtes, absol. Methanol eingetragen. Der sofort entwickelte Bromwasserstoff wurde durch rasche Zugabe einer Lösung von 575 mg (25.0 mmol) Natrium in Methanol neutralisiert, wobei der pH-Wert über eine Glaselektrode kontrolliert wurde. Nach Erreichen der pH-Konstanz wurde das Methanol über eine 40 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand bei 62°C/12 Torr destilliert. Man erhielt 1.96 g (64 %) eines NMR-reinen Gemischs aus 86 und seinem bicyclischen Tautomeren 85, das GASTEIGER aus Homotropylium-fluorsulfonat und Methanol bei tiefer Temp. erhielt (9).

# E. Zum Auftreten des Styrols als Zwischenstufe

## Aus Cyclohepta-1,3,5-trienyl-(7)-methyl-tosylat (90)

394 mg (1.43 mmol) 90 wurden mit 208 mg Mesitylen als Standard in 1 ml Acetonitril mit 1.0 g trockenem Natriumcarbonat 1 h bei 40°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die überstehende Lösung gaschromatographisch untersucht (25 m Kapillarsäule mit Apiezon L bei 130°C, Injektionstemp. 150°C, 1 ml N<sub>2</sub>/min, Retentionszeiten: Styrol 5.3 min, Mesitylen 7.0 min). Mit Hilfe der gewogenen Peakflächen des Standards und des Styrols wurden über den Eichfaktor  $f_{SM}$  120 mg (81 %) Styrol ermittelt.

Das Eichgemisch enthielt  $G_S = 250.4$  mg Styrol und  $G_M = 218.3$  mg Mesitylen mit den Flächen  $F_S = 74.5$  mg und  $F_M = 55.5$  mg.

$$G_S/G_M = f_{SM} \cdot F_S/F_M; \quad f_{SM} = (G_S \cdot F_M)/(G_M \cdot F_S) = 0.855$$

Analyse:  $F_S = 33.0$  mg,  $F_M = 49.0$  mg

$$G_S = f_{SM} \cdot (F_S \cdot G_M)/F_M = 0.855 \cdot 33.0 \cdot 208/49.0 = 120 \text{ mg (81 \%)}.$$

## Aus Cyclohepta-1,3,5-trienyl-(7)-methyl-methansulfonat

2.50 g (12.5 mmol) Mesylat wurden in 10 ml absol. Acetonitril mit 2.0 g wasserfreiem Dinatriumphosphat 6 h unter Stickstoff bei 0°C gerührt. Eine gaschromatographische Untersuchung der überstehenden Lösung mit Mesitylen als Standard ergab 501 mg (39 %) Styrol.

## F. Die Geschwindigkeit der Umlagerung

### 1. Brommethyl-cycloheptatrien (79) als Ausgangsmaterial

#### a. Lösungsmittelabhängigkeit

In einem NMR-Röhrchen wurden unter Stickstoff ca. 10-proz. Lösungen von 79 in Dioxan, Trideuterio-nitromethan oder Tetradeuterio-essigsäure eingeschmolzen. Die Verfahrensweise sei am Beispiel der Kinetik in Tetradeuterio-essigsäure ausgeführt.

Zur Reinheitskontrolle und zur Bestimmung der Anfangskonzentration wurde ein NMR-Spektrum bei 20°C aufgenommen (in Dioxan 37°C). Dabei diente das Maschinenintegral des Multipletts bei  $\tau$  2.83 von 24 (B) zur Bestimmung der Aromaten-Konzentration und das 'Triplet' bei 3.30 zur Bestimmung der Konzentration des Ausgangsmaterials (A). Zum Ausgleich der verschiedenen Protonenzahl ( $A = 2$ ,  $B = 5$ ) wurde A mit 5 und B mit 2 multipliziert;  $5A + 2B$  wurden für jeden Meßpunkt gleich 100 % gesetzt. Daraus ergab sich die Anfangskonzentration  $\% A_0 = 500 A / (5A + 2B)$ . Da die Reaktion quantitativ abläuft, ist es erlaubt, die Summe der Konzentrationen ( $5A + 2B$ ) gleich 100 % zu setzen. Anschließend tauchte man das NMR-Röhrchen in einen COLORA-Ulthar-mostaten mit Polydiol 400 völlig ein. Nach definierten Reaktionszeiten wurde das Röhrchen dem auf  $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  thermostatisierten Bad entnommen und in einer Eis/Kochsalzlösung abgeschreckt und erneut der NMR-Messung bei 20°C unterworfen. Auf diese Weise wurden 10 - 15 Meßpunkte aufge-

Tab. 27 NMR-spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der thermischen Umlagerung von 7-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien (79) zu  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (24) in Tetradeuterio-essigsäure bei 50.0°C

| Zeit<br>(min) | Integralhöhen der Flächen in mm |     |     |         | % A<br>=% 79 | log A <sub>0</sub> /A |
|---------------|---------------------------------|-----|-----|---------|--------------|-----------------------|
|               | B                               | A   | 5A  | 5A + 2B |              |                       |
| 0             | 15                              | 57  | 285 | 315     | 90.8         | 0.0000                |
| 15            | 76                              | 150 | 750 | 902     | 83.3         | 0.0375                |
| 30            | 100                             | 115 | 575 | 775     | 74.3         | 0.0871                |
| 45            | 122                             | 101 | 505 | 749     | 67.6         | 0.1282                |
| 60            | 159                             | 98  | 490 | 808     | 60.7         | 0.1749                |
| 75            | 185                             | 88  | 440 | 810     | 54.3         | 0.2233                |
| 90            | 162                             | 71  | 355 | 679     | 52.3         | 0.2396                |
| 105           | 116                             | 37  | 185 | 417     | 44.3         | 0.3117                |
| 115           | 126                             | 36  | 180 | 432     | 41.6         | 0.3390                |
| 130           | 135                             | 33  | 165 | 435     | 38.0         | 0.3783                |
| 145           | 140                             | 30  | 150 | 430     | 35.0         | 0.4140                |
| 160           | 150                             | 27  | 135 | 435     | 31.1         | 0.4653                |
| 175           | 152                             | 24  | 120 | 424     | 28.3         | 0.5063                |
| 185           | 150                             | 22  | 110 | 410     | 26.9         | 0.5156                |
| 215           | 160                             | 18  | 90  | 410     | 22.0         | 0.6157                |

nommen, wobei die Verweilzeiten des NMR-Röhrchens im Heizbad als Reaktionszeiten addiert wurden. Nach mehr als 10 Halbwertszeiten überzeugte man sich von der Vollständigkeit der Umlagerung. Die Auswertung sei am Beispiel der Umlagerung in Essigsäure gezeigt (Tab. 27).

Auftragen von  $\log A_0/A$  gegen die Zeit nach Gl. (1) lieferte für alle Lösungsmittel Geraden, wie es das Gesetz der ersten Ordnung verlangt (Abb. 33). Aus den Steigungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  (Tab. 14) ermittelt.

b. Katalyse

In einem NMR-Röhrchen wurden unter Stickstoff 310.6 mg (1.68 mmol) 79 in 0.3 ml einer 4-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Tetradeuterio-essigsäure gelöst. Mit dem zugschmolzenen NMR-Röhrchen wurde wie oben verfahren.

Zur Untersuchung des Salzeffekts wurden 159.8 mg (0.86 mmol) 79 und 80.5 mg (0.958 mmol) Lithiumbromid in 0.4 ml Tetradeuterioessigsäure gelöst und anschließend wie oben kinetisch gemessen.

Styrol-Bildung in Gegenwart von Lithiumacetat in Essigsäure

In einem NMR-Röhrchen wurden unter Stickstoff 100.3 mg (1.50 mmol) Lithiumacetat in 0.7 ml Tetradeuterio-essigsäure gelöst und mit 251.7 mg (1.36 mmol) 79 versetzt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens wurde wie oben die Kinetik der Umlagerung gemessen. Die Umlagerung führte zu Styrol, so daß statt des "Triplets" bei  $\tau$  3.30 das Dublett der Methylenprotonen bei 6.40 von 79 gemessen wurden. Die Auswertung ist die oben beschriebene.

2. Die Kinetik des Folgesystems, von Brom-cyclooctatrien (25) aus gemessen

a. Methodisches

Wie für die Messung der Umlagerung von 79 beschrieben, wurden ca. 20-proz. Lösungen von 25 in Eisessig oder Nitromethan dargestellt. Bei der NMR-Analyse wurden die Maschi-

nenintegrale der folgenden Signale ausgewertet:

25 + 26: 5 olefin. Protonen, Multiplett 3.9;  
79: 2 olefin. Protonen, "Triplett" 3.30;  
24: 5 aromat. Protonen, Multiplett 2.83.

Problematisch war die Auswertung der Signale der Summe von 25 und 26, die bei der Meßtemp. in einem mobilen Gleichgewicht stehen. 25 besitzt 6 olefin. Protonen, 26 hingegen nur 4. Da das Verhältnis von 25 und 26 im thermodynamischen Gleichgewicht bei 60°C 65 : 35 ist, wurde mit einem Näherungswert von 5 Protonen gerechnet. Die Fläche unter den Signalen von 25 und 26 ging allerdings auch bei längerer Reaktionszeit nicht gegen null, da an der gleichen Stelle Signale auftraten, die von Produkten aus unbekannten Nebenreaktionen herrührten. Es wurde deshalb die Konzentration von  $(\underline{25} + \underline{26})_t$  aus der Differenz von  $(\underline{25} + \underline{26})_0$  und der Summe von  $(\underline{24} + \underline{79})_t$  berechnet. 24 und 79 waren einer quantitativen Analyse mit Standard gut zugänglich. Zum Ausgleich der Nebenreaktionen wurde  $(\underline{25} + \underline{26})_0$  gleich der Endkonzentration von 24 gesetzt, die in Eisessig 66 % des eingewogenen Brom-cyclooctatriens betrug. Trug man  $\log (\underline{25} + \underline{26})_0 / (\underline{25} + \underline{26})_t = \log (\underline{24})_E / (\underline{24})_E - (\underline{79} + \underline{24})_t = \log A_0/A$  gegen die Zeit auf, so erhielt man Geraden, aus deren Steigung die Bruttogeschwindigkeitskonstante  $k_1$  ermittelt wurde (Abb. 35).

Zur Berechnung der Umsatzkurve wurde  $(\underline{25} + \underline{26})_t$  nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen von 79 und 24 errechneten sich aus dem Prozentanteil gegenüber  $(\underline{24})_E = 100 \%$ ; man

trug die Konzentrationen gegen die Zeit auf. Aus dem Maximum der Zwischenstufe 79 der so ermittelten Umsatzkurve wurde das Verhältnis von  $k_2/k_1$  berechnet (68). Mit Hilfe eines Rechenprogramms (68a) wurden die Umsatzkurven mit gegebenen  $k_1$  und  $k_2$  berechnet und mit den gemessenen verglichen. Die Kurvenzüge stimmten relativ gut überein (Abb. 36).

#### b. Umsatzkurven in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Umsatzkurven wurden in Trideuterio-nitromethan und in Tetradeuterio-essigsäure bei 50.0°C gemessen. In Tab. 28 sind die Meßwerte für die Umlagerung in Tetradeuterio-essigsäure (Abb. 35) angegeben. Am Beispiel des 7. Meßpunkts sei die Berechnung der Konzentrationen nach Gl. (10) gezeigt:

Standard Cyclohexan, 38.5 mg (0.458 mmol)

$$h(\underline{25} + \underline{26}) = 10.3 \text{ cm} \quad p(\underline{25} + \underline{26}) = 5$$

$$h(\underline{79}) = 1.9 \text{ cm} \quad p(\underline{79}) = 2$$

$$h(\underline{24}) = 1.6 \text{ cm} \quad p(\underline{24}) = 5$$

$$h(\text{St}) = 14.6 \text{ cm} \quad p(\text{St}) = 12$$

$$\text{mmol } \underline{25} + \underline{26} = \frac{10.3 \cdot 12 \cdot 0.458}{14.6 \cdot 5} = 0.78 \text{ mmol};$$

$$\text{mmol } \underline{79} = \frac{1.9 \cdot 12 \cdot 0.458}{14.6 \cdot 5} = 0.36 \text{ mmol};$$

$$\text{mmol } \underline{24} = \frac{1.6 \cdot 12 \cdot 0.458}{14.6 \cdot 5} = 0.12 \text{ mmol}.$$

$$\% \underline{79} = \frac{0.36 \text{ mmol}}{(\underline{24})_E} \cdot 100 = \frac{0.36}{1.00} \cdot 100 = 36 \%$$

$$\% \underline{24} = \frac{0.12 \text{ mmol}}{(\underline{24})_E} \cdot 100 = \frac{0.12}{1.00} \cdot 100 = 12 \%$$

c. Katalyse

In 2 ml Tetradeuterio-essigsäure wurde bei Raumtemp. wasserfreier Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Aus 1.00 ml dieser Lösung wurde mit Silbernitrat 386.9 mg Silberchlorid ausgefällt, entsprechend einer 2.7 M Lösung. In 0.30 ml (0.81 mmol Chlorwasserstoff) dieser Lösung wurden 278.0 mg (1.50 mmol) 25 gelöst. Die kinetische Messung erfolgte wie oben beschrieben.

Tab. 28 NMR-spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung von 25 + 26 über 79 zu 24 in Tetradeuterio-essigsäure bei  $50.0^{\circ}\text{C}$ ; ausgehend von 150 % 25 bez. auf  $(24)_E = 100\%$

| Zeit | Konzentrationen in % von<br>$(24)_E$ |           | $\log A_0/A$<br>$= \log \frac{[25+26]_0}{[25+26]_t}$ |
|------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------|
|      | <u>79</u>                            | <u>24</u> |                                                      |
| 0    |                                      |           | 0.000                                                |
| 30   | 18                                   | 3         | 0.104                                                |
| 47   | 23                                   | 4         | 0.139                                                |
| 60   | 24                                   | 5         | 0.151                                                |
| 75   | 28                                   | 7         | 0.190                                                |
| 90   | 30                                   | 9         | 0.218                                                |
| 105  | 36                                   | 12        | 0.288                                                |
| 120  | 34                                   | 14        | 0.296                                                |
| 150  | 36                                   | 20        | 0.357                                                |
| 165  | 33                                   | 22        | 0.352                                                |
| 180  | 42                                   | 29        | 0.549                                                |
| 195  | 38                                   | 35        | 0.581                                                |
| 210  | 33                                   | 35        | 0.505                                                |
| 230  | 33                                   | 38        | 0.549                                                |
| 250  | 30                                   | 40        | 0.534                                                |
| 270  | 30                                   | 44        | 0.598                                                |
| 290  | 22                                   | 42        | 0.452                                                |
| 330  | 27                                   | 53        | 0.717                                                |

XV. Methanolyse des cis-7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-triens  
(94)

A. Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethylacetal (19)

Als Vergleichspräparat wurde 19 nach COPE, NELSON und SMITH (16) dargestellt.

1. Aus 94 mit Natriummethylat

a. 3.51 g (20 mmol) 94 (51) wurden in 170 ml absol.Methanol, das mit Natriumchlorid gesättigt war, bei 15°C unter Stickstoff gelöst. Über eine Glaselektrode wurde der pH-Wert der gerührten Lösung gemessen und durch Zutropfen einer methanolischen Natriummethylat-Lösung im Bereich von pH 5-9 gehalten. Nach dem Reaktionsende, das sich durch konstanten pH über längere Zeit ankündigte, wurde am Rotationsverdampfer auf 20 ml eingeeengt und anschließend in 50 ml Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde mit 3 mal 20 ml Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Am Rotationsverdampfer wurde das Solvens entfernt. Der Rückstand ergab nach Destillation bei 48°C/0.1 Torr 2.81 g (85 %) 19 als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.35$  (m, 4- und 5-H), 3.75 (m, 3- und 6-H), 4.68 (dd,  $J = 5.0$ ,  $J = 9.3$  Hz, 2- und 7-H), 7.93 (m, 1-H), 5.37 (d,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{CH(OR)}_2$ ), 6.64 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

b. 0.75 g (4.3 mmol) 94 in 2 ml absol. Methanol, in dem 2 Moläquivalente Natriummethylat gelöst waren, bewahrte man bei 0°C 4 h unter Stickstoff auf. Anschließend nahm man in 200 ml Wasser auf und extrahierte mit 10mal 20 ml Äther. Nach

dem Trocknen wurde der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Eine gaschromatographische Analyse mit Methyl-naphthalin als Standard ergab 67 % 19.

c. Nach der Reaktion von 94 mit 24 Moläquivalenten Natriummethylat in Methanol erhielt man nach 2tägigem Rühren bei Raumtemp. bei der gaschromatographischen Analyse 37 % 19.

d. Ein Versuch, bei dem 94 in Methylenchlorid/Methanol (50 : 1) heterogen mit 5 Äquivalenten Natriummethylat 20 h bei Raumtemp. gerührt wurde, ergab nach Aufarbeitung mit Wasser/Äther 80 % Cyclooctatetraen-dichlorid.

## 2. Aus 94 mit Kaliumcarbonat

300 mg (1.71 mmol) 94 wurden in 2 ml absol. Methanol unter Stickstoff mit 1.0 g Kaliumcarbonat gerührt. Nach Filtrieren und Aufarbeiten mit Wasser/Äther wie oben wurden im NMR-Spektrum mit Methyl-naphthalin als Standard 51 % 19 nachgewiesen. Der NMR-Analyse diente das Maschinenintegral des Dubletts des Acetalprotons bei  $\tau$  5.37.

## 3. Aus 94 mit Dinatriumphosphat

Dinatriumphosphat wurde durch 5stdg. Erhitzen auf 400°C von Kristallwasser befreit. 5.0 g davon wurden feingepulvert in einer Lösung von 2.62 g (15.0 mmol) 94 in 10 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt und bei 0°C unter

Stickstoff mit 25 ml Methanol versetzt. Nach 20 h Rühren wurde bei Raumtemp. das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser behandelt. Nach dem Trocknen und Abrotieren des Lösungsmittels ergab eine NMR-Analyse ohne Lösungsmittel mit Dioxan als Standard 90 % 19.

4. Reaktion von 94 mit 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0<sup>1.7</sup>]undec-7-en (103)

a. 1.15 g (6.57 mmol) 94 ließ man in 3 ml Methanol bei 0°C unter Stickstoff 2 d mit 2 Moläquivalenten 103 reagieren. Anschließend zog man bei 0°C/0.5 Torr Methanol ab. Der Rückstand wurde in 20 ml Äther mit 2 mal 5 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeschüttelt und mit 5 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abrotiert und der Rückstand mit NMR analysiert. Man erhielt 19 % Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (22) 13 % 19 und 18 % Chlor-cyclo-octatetraen (8). Neben dem Singulett der 12 Protonen des zugewogenen Cyclohexans als Standard wurden die 5 arom. Protonen von 22 und das Dublett des Acetalprotons von 19 gemessen. Der Gehalt an 8 ergab sich, als man von der Fläche der Signale von  $\sim 3.5 - 4.5$  die berechnete Fläche zweier Vinylprotonen von 19 abzog, die teilweise unter dem breiten Singulett von 8 lagen.

b. Setzte man 928 mg (5.30 mmol) 94 in 3 ml Methylenchlorid mit 2 Moläquivalenten 103 unter gleichen Bedingungen wie oben um, so erhielt man 65 % 8

B. Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (22)

1. Aus 7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-trien (94)

a. 0.87 g (5.0 mmol) 94 wurden bei 0°C in 10 ml Methanol gelöst. Nach 19 h bei 0°C wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die anschließende Feindestillation bei 45-50°C/0.1 Torr ergab 660 mg (80 %) 22 als farblose Flüssigkeit.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.87 (s, 5 arom. H), 5.59 (t, Acetal-H), 7.15 (d, CH<sub>2</sub>, J = 5.8 Hz), 6.87 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

b. 300 mg (1.7 mmol) 94 wurden bei 0°C in 2 ml absol. Methanol unter Stickstoff gelöst und nach dem Auftauen 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Am Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel abgezogen und dann der Rückstand mit NMR mit Methylnaphthalin als Standard analysiert: 81 % 22. Zur NMR-Analyse von 22 wurde das Triplett bei  $\tau$  5.59 des Acetalprotons integriert.

2. Aus Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethylacetal (19)

a. 5.0 g (30 mmol) 19 wurden bei 0°C der Lösung von 17 mmol Chlorwasserstoff in 20 ml Methanol zugesetzt, nach 24 h bei 0°C mit Dinatriumphosphat neutralisiert und vom Niederschlag abfiltriert; letzterer wurde mit 10 ml Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate befreite man durch Destillation bei Normaldruck vom Methanol; eine Feindestillation bei 48-50°C/0.1 Torr lieferte 4.75 g (95 %) NMR-reines 22.

b. Zur Lösung von 12.1 mmol Chlorwasserstoff in 10 ml Methanol wurden unter Stickstoff bei 0°C 1.05 g (6.3 mmol) 19 in 50 ml Methanol in 15 min zugetropft. Nach 2-tägigem Stehen bei 0°C wurde mit Dinatriumphosphat neutralisiert, vom Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Methanol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Ein NMR-Spektrum mit Dioxan als Standard ergab 99 % 22.

c. 2.56 g (15.4 mmol) 19 ließ man in 40 ml 5-proz. äther. Chlorwasserstoff 14 h bei Raumtemp. unter Stickstoff stehen. Anschließend wurde mit wäss. Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Solvens wurden im NMR-Spektrum mit Cyclohexan als Standard 55 % 22 und 40 % Phenylacetaldehyd nachgewiesen. Bei dieser Analyse diente das Sechs-Protonen-Singulett der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\tau$  6.72 zur Bestimmung des Phenylacetaldehyds (20).

d. Behandelte man 3.16 g (19 mmol) 22 wie oben mit äther. Chlorwasserstoff, so zeigte das NMR-Spektrum 65 % 22 und 29 % 20 an.

### 3. Zum Nachweis des $\beta$ -Methoxystyrols

Zur Lösung von 0.2 ml 19 in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> wurden im NMR-Röhrchen unter Stickstoff bei 0°C 0.05 ml Trifluoressigsäure gegeben. Nachdem die Säure gelöst war, wurde sofort ein NMR-Spektrum bei -50°C aufgenommen. Es zeigte die Signale des

cis- $\beta$ -Methoxystyrols (106) (d, 3.98 und 4.87,  $J = 7.0$  Hz) neben nicht mehr quantitativ meßbarem trans- $\beta$ -Methoxystyrol (d, 3.02 und 4.25,  $J = 13.0$  Hz) und des Phenylacetaldehyd-dimethylacetals (22) im Verhältnis von 3.5 : 1 neben freigesetztem Methanol ( $\text{OCH}_3$ , 6,23). Nach 2 min bei  $0^\circ\text{C}$  zeigte das NMR-Spektrum 106 und 22 im Verhältnis von 0.9 : 1 an. Nach 10 min bei Raumtemp. fehlten die Signale des  $\beta$ -Methoxystyrols und des Methanols völlig. Das NMR-Spektrum zeigte nur noch die Signale von 22.

### C. Kinetische Untersuchungen

#### 1. Methodik

In einem doppelwandigen 200 ml-Rundkolben, der mit 4 Schlifftubuli versehen war, wurden 170 ml frisch entwässertes Methanol thermostatisiert. Dazu ließ man durch einen Mantel des Reaktionsgefäßes ein Methanol/Wasser-Gemisch, das auf  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  thermostatisiert war, strömen. Die Reaktionstemp. wurde vor Beginn und zum Schluß der Messung im Kolbeninneren gemessen, während die Temperaturkonstanz in der Kühlflüssigkeit kontrolliert wurde. Durch einen schräg angesetzten Schliff wurde ein Wägeschiffchen mit der bei tiefer Temp. unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogenen Substanz (ca. 150 mg, 0.9 mmol) eingebracht.

Zum Einwiegen der Substanz wurde das Wägeschiffchen in einem Wägegläschen leer gewogen. Anschließend stellte man das Gläschen mit dem Wägeschiffchen in ein zweites, größeres Gläschen, das dann auf Trockeneis gelegt wurde. Sobald das

Wägeschiffchen abgekühlt war, wurde es unter Stickstoff-  
dusche mit der gewünschten Menge 94 gefüllt und bis zum  
Abwägen erneut gekühlt. Zum Abwägen wurde das kleinere  
Gläschen, in dem Schiffchen und Substanz unter Stickstoff  
waren, aus dem größeren genommen und erneut rasch gewogen.  
Die Differenz der Wägungen stellte die Einwaage dar. Vor  
der zweiten Wägung stellte man die automatische Waage auf  
den richtigen Meßbereich ein, um durch rasches Arbeiten  
den Fehler durch Kondenswasser möglichst klein zu halten.  
Die Substanz selbst blieb bei diesem - etwas aufwendigen -  
Wägeverfahren stets in einer kalten Stickstoffatmosphäre.

Durch einen zweiten Tubus wurde während des Thermo-  
statisierens und der Reaktion ein langsamer Stickstoff-Strom  
geblasen. Durch den dritten Ansatz führte eine Kapillare in  
die Reaktionsflüssigkeit, die mit einer automatischen Büret-  
te mit ca. 0.3 M methanolischer Natriummethylat-Lösung in  
Verbindung stand.

Über eine Glaselektrode, die in die Reaktionslösung ein-  
tauchte, wurde ständig der pH-Wert der Lösung gemessen und  
auf einem Schreiber notiert. Dieser war so mit der Bürette  
gekoppelt, daß der Papiervorschub ein direktes Maß für die  
dosierte Methylat-Lösung darstellte. Durch manuelle Bedie-  
nung der Bürette wurde der pH-Wert zwischen 5 und 9 gehalten.  
Nur bei den raschen Reaktionen unterschritt man zu Beginn  
pH 5 kurzzeitig. Da sich vor allem bei den Messungen unter-  
halb von 7°C das kristalline 94 nicht sofort löste, wurde  
als Anfangszeit der Zeitpunkt gewählt, bei dem alles 94 ge-

löst war. Dies ist erlaubt, da die Geschwindigkeit dem Gesetz der ersten Ordnung folgt. Der Endwert wurde nach mehr als 7 Halbwertszeiten genommen.

Bei der Dosierung der Methylat-Lösung wurde jeweils der Zeitpunkt gestoppt, bei dem pH 7.0 durchschritten wurde. So gewann man für jeden kinetischen Versuch 20 - 30 Meßpunkte. Da die eingeflossene Methylat-Lösung ein direktes Maß für gebildetes 19 darstellte, wurden in Gl. (5) die Extinktionen durch die Menge der verbrauchten Methylat-Lösung ersetzt.

$$\log B_{\infty} / (B_{\infty} - B_t) = kt/2.303 \quad (11)$$

Beim Auftragen des Ausdrucks auf der linken Seite der Gl.(11) gegen die Zeit erhielt man Geraden (Abb. 37), dem Gesetz der ersten Ordnung entsprechend. Durch Messen mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen bei der gleichen Temp. wurde festgestellt, daß die Anfangskonzentration nicht in die Geschwindigkeitskonstante einging. Tab. 29 bietet ein Beispiel für die Berechnung.

Zur Untersuchung einer eventuellen Säurekatalyse wurden in 20 ml 0.26 M methanolischem Chlorwasserstoff, mit Natriumchlorid gesättigt, 1,22 g (7.0 mmol) 94 bei 14.6°C im Kinetikgefäß gelöst. Nach definierten Zeiten wurden mit einer gekühlten Pipette 1 ml-Proben entnommen und bei -12°C mit methanolischem Natriummethylat titriert, wobei der pH-Wert über eine Glaselektrode gemessen wurde. Nach Gl. (11) wurden die Meßpunkte aufgetragen. Die Punkte streuten erheblich um eine Gerade, deren Steigung eine Geschwindigkeitskonstante von

$k = 2 \cdot 10^{-4}/s$  ergab. Erst später stellte sich heraus, daß das für diese Messung verwendete 94 mit 7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien (95) verunreinigt war. Eine kinetische Messung mit einem Präparat der gleichen Qualität ergab unter den oben aufgezeigten Bedingungen im Neutralbereich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 3.1 \cdot 10^{-4}/s$ . Die Meßpunkte zeigten mit steigender Chlorwasserstoff-Konzentration in der Reaktionslösung keine systematische Abweichung von der optimalen Geraden, so daß eine Säurekatalyse ausgeschlossen werden kann.

Tab. 29 Potentiometrische Meßwerte für die Kinetik der Methanolyse von 96 (0.824 mmol) in Methanol (170 ml) bei 10.2°C

| Zeit<br>(min) | $B_t$<br>(ml) | $B_\infty - B_t$<br>(ml) | $\log B_\infty / (B_\infty - B_t)$ |
|---------------|---------------|--------------------------|------------------------------------|
| 0             | 0.00          | 3.98                     | 0.0000                             |
| 2             | 0.36          | 3.62                     | 0.0412                             |
| 4             | 0.64          | 3.34                     | 0.0762                             |
| 6             | 0.91          | 3.07                     | 0.1128                             |
| 7             | 1.02          | 2.96                     | 0.1286                             |
| 10            | 1.33          | 2.65                     | 0.1767                             |
| 13            | 1.61          | 2.37                     | 0.2252                             |
| 16            | 1.83          | 2.15                     | 0.2675                             |
| 18            | 1.98          | 2.00                     | 0.2989                             |
| 22            | 2.22          | 1.76                     | 0.3544                             |
| 26            | 2.43          | 1.55                     | 0.4096                             |
| 30            | 2.62          | 1.36                     | 0.4664                             |
| 35            | 2.82          | 1.16                     | 0.5354                             |
| 38            | 2.92          | 1.06                     | 0.5746                             |
| 40            | 2.97          | 1.01                     | 0.5956                             |
| 42            | 3.04          | 0.94                     | 0.6268                             |
| 46            | 3.15          | 0.83                     | 0.6808                             |
| 51            | 3.27          | 0.71                     | 0.7486                             |
| 60            | 3.44          | 0.54                     | 0.8675                             |
| 72            | 3.60          | 0.38                     | 1.0201                             |
| 79            | 3.68          | 0.30                     | 1.1228                             |
| 89            | 3.77          | 0.21                     | 1.2777                             |
| 103           | 3.85          | 0.13                     | 1.4860                             |
| 123           | 3.92          | 0.06                     | 1.8217                             |
| Endwert       | 3.98          |                          |                                    |

### Zusammenfassung

1. Ausgehend von Brom-cyclooctatetraen wurden Fluor-, Jod- und Cyan-cyclooctatetraen dargestellt. Kinetische Betrachtungen machen den Halogen-Austausch von Brom gegen Fluor auf der Stufe des monocyclischen Brom-cyclooctatetraens wahrscheinlich.

2. Wie die meisten Cyclooctatetraen-Derivate lieferte auch Fluor-cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen ein Addukt, welches sich von Fluor-bicyclo[4.2.0]octatrien ableitet, das den Substituenten an der Cyclobuten-Doppelbindung trug. Auffallenderweise trat bei der Umsetzung des Fluor-cyclooctatetraens mit Azodicarbonsäure-N-phenylimid nur das bicyclische 1-Fluor-Tautomere in Reaktion.

3. Bei der Reaktion von Cyclooctatetraen und Halogen-cyclooctatetraenen mit cyclischen Azo-Dienophilen erhielt man Addukte, die sich teilweise vom Monocyclus und teilweise vom Bicyclooctatrien-Derivat ableiteten. Die Bildung der Addukte des Monocyclus wurde durch erhöhte Temp. und elektronenziehende Substituenten erschwert; sie muß mehrstufig verlaufen. Es wurde ein Homotropylium-ion als Zwischenstufe vorgeschlagen.

4. Bei der Addition des Cyan-cyclooctatetraens an den cyclischen Azokörper wurde erstmals ein bicyclisches Valenztautomeres eines Cyclooctatetraen-Derivats nachgewiesen, das den Substituenten nicht im Vierring trug.

5. Die thermische Umlagerung von Jod-cyclooctatetraen ergab trans- $\beta$ -Jodstyrol. IR-kinetische Messungen dieser Umlagerung zeigten eine charakteristische Lösungsmittelabhängigkeit. Die Umlagerung folgte dem gleichen Mechanismus wie die thermische Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens, jedoch lehrt die Solvensabhängigkeit der Bruttokonstante, daß die Ionisation beim 1-Jod-bicyclooctatrien rascher ist.

6. Die Reaktion von Brom-cyclooctatetraen mit Bromwasserstoff in Eisessig lieferte  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol und 7-Brom-benzocyclobuten. Wie ein eigener Versuch zeigte, ging dabei das  $\alpha,\beta$ -Dibromäthylbenzol aus  $\beta$ -Bromstyrol und Bromwasserstoff hervor;  $\beta$ -Bromstyrol ist das Produkt der thermischen Umlagerung des Brom-cyclooctatetraens.

7. Der einleitende Schritt der Bildung des Brom-benzocyclobutens ist die Bromwasserstoff-Addition an Brom-cyclooctatetraen, die unter den Reaktionsbedingungen nahezu irreversibel zu sein scheint. Die Reaktion von Chlor-cyclooctatetraen führte unter den gleichen Bedingungen ebenfalls zu Brom-benzocyclobuten. Es ist das Brom des Bromwasserstoffs, das im Benzocyclobuten gebunden auftritt.

8. Die Addition von Deuteriumbromid an Cyclooctatetraen zu 7-Brom-8-deuterio-cycloocta-1,3,5-trien verlief sowohl in Schwefeldioxid als auch in Pentan zu 60 % in cis- und 40 % in trans-Richtung; sie war nahezu irreversibel.

9. Die thermische Umlagerung von 7-Brom-cyclooctatrien führte über das Homotropylium-bromid zum 7-Brommethyl-cycloheptatrien, welches seinerseits thermisch über Styrol in  $\alpha$ -Brom-äthylbenzol überging. Die Bruttogeschwindigkeit folgte dem Gesetz der Folgereaktionen erster Ordnung. Brommethyl-cycloheptatrien und Styrol wurden als Zwischenstufen isoliert.

10. Die Methanolyse des 7-Brom-cyclooctatriens ergab in rascher Reaktion 7-Methoxy-cyclooctatrien.

11. Das Tetracyanäthylen-Addukt des 7-Brommethyl-cycloheptatriens leitete sich ebenso wie das Addukt des entsprechenden Tosylats vom Norcaradien ab. Es wurde unabhängig aus 7-Hydroxymethyl-cycloheptatrien bereitet.

12. Die Methanolyse des cis-7,8-Dichlor-cycloocta-1,3,5-triens geht vom Monocyclus aus. Im neutralen und basischen Medium führte sie über Homotropylium-Zwischenstufen zum Cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbaldehyd-dimethylacetal. In saurem Medium lagerte sich dieses über cis- $\beta$ -Methoxystyrol weiter zum Phenylacetaldehyd-dimethylacetal um; die Geschwindigkeit folgte dem Gesetz der ersten Ordnung.

### Literaturverzeichnis

1. Übersicht: G. SCHRÖDER, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie Weinheim, 1965.
2. C.A. GROB und P. SCHIESS, Angew. Chem. 70, 502 (1958).
3. E. VOGEL, Angew. Chem. 74, 829 (1962).
4. R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
5. R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew. Chem. 81, 797, (1969).
6. R. HUISGEN und F. MIETZSCH, Angew. Chem. 76, 36 (1964).
7. R. HUISGEN, W.E. KONZ und G.E. GREAM, J. Am. Chem. Soc. 92, 4105 (1970).
8. W.E. KONZ, Dissertation, Universität München 1970.
9. J. GASTEIGER, Dissertation Universität München 1971.
10. R. HUISGEN, W.E. KONZ und U. SCHNEGG, Angew. Chem. 84, 765 (1972).
11. A.C. COPE und M. BURG, J. Am. Chem. Soc. 74, 168 (1952).
12. W. HECHTL, Dissertation Universität München 1967.
13. G.E. GREAM, Versuche Universität München 1966.
14. R. HUISGEN und W.E. KONZ, J. Am. Chem. Soc. 92, 4102 (1970).
15. W.E. KONZ, W. HECHTL und R. HUISGEN, J. Am. Chem. Soc. 92, 4104 (1970).
16. A.C. COPE, N.A. NELSON und D.S. Smith, J. Am. Chem. Soc. 76, 1100 (1954).
17. C.R. GANELLIN und R. PETTIT, J. Chem. Soc. (London) 1958, 576.

18. H. MEISTER, Chem. Ber. 96, 1688 (1963).
19. W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGEL und A. TOEPEL,  
Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).
20. J. GASTEIGER, G.E. GREAM, R. HUISGEN, W.E. KONZ und  
U. SCHNEGG, Chem. Ber. 104, 2412 (1971).
21. C.A. HARMON, A. STREITWIESER, JR., J. Org. Chem.  
38, 549 (1973).
22. R. HUISGEN und W.E. KONZ, J. Am. Chem. Soc.  
92, 4102 (1970).
23. G. SCHRÖDER, G. KIRSCH, J.F.M. OTH, R. HUISGEN,  
W.E. KONZ und U. SCHNEGG, Chem. Ber. 104, 2405 (1971).
24. D.E. GWYNN, G.M. WHITESIDES, J.D. ROBERTS, J. Am. Chem.  
Soc. 87, 2862 (1965).
25. Präparat der OZARK-MAHONING Comp., Tulsa, USA.
26. T.A. ANTKOWIAK, D.C. SANDERS, G.B. TRIMITSIS, J.B. PRESS  
und H. SHECHTER, J. Am. Chem. Soc. 94, 5366 (1972).
27. A.C. COPE, M. BURG und S.W. FENTON, J. Am. Chem. Soc.  
74, 173 (1952).
28. F. MIETZSCH, Dissertation Universität München 1965.
29. C.N. BANWELL und N. SHEPPARD, Mol. Phys. 3, 351 (1960).
30. K.B. WIBERG und B.J. NIST, J. Am. Chem. Soc.  
83, 1226 (1961).
31. C.M. SHARTS und J.D. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc.  
79, 1008 (1957).
32. R.C. COOKSON, S.S.H. GILANI und I.D.R. STEVENS,  
J. Chem. Soc. (C), 1905 (1967).
33. A. EVNIN, R.D. MILLER und G.R. EVANEGA,  
Tetrahedron Lett. 1968, 5863.

34. R. HUISGEN, G. BOCHE, A. DAHMEN und W. HECHTL  
Tetrahedron Lett. 1968, 5215.
35. "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
Berlin, 1967, S. 61.
36. R. HUISGEN und J. GASTEIGER, Angew. Chem. 84, 1187 (1972).
37. C.E. KELLER und R. PETTIT, J. Am. Chem. Soc.  
89, 1965 (1967).
38. E.W. SCHLAG und E.W. KAISER, J. Am. Chem. Soc.  
87, 1171 (1965).
39. HIGH RESOLUTION NMR, Spektra Catalog, Varian  
associates 1963.
40. J. WRIGHT, J. Org. Chem. 1, 457 (1936).
41. W. BRÜGEL, "Einführung in die Infrarot-Spektroskopie",  
Dr. Dietrich Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1962, S. 376.
42. W.E. KONZ, Versuche 1970.
43. K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN,  
Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).
44. C. REICHARDT, Lösungsmittelleffekte in der organischen  
Chemie, Weinheim 1969.
45. R. HUISGEN, F. MIETZSCH, G. BOCHE und H. SEIDL,  
Chem. Soc. (London), Spec. Publ. 19, 3 1965.
46. TH.J. KATZ und E.H. GOLD, J. Am. Chem. Soc. 86,  
1600 (1964).
47. G. FRAENKEL, Y. ASAH, M.J. MITCHELL und M.P.CAVA,  
Tetrahedron 20, 1179 (1964).
48. M.P. CAVA, R.L. LITTLE und D.R. NAPIER, J. Am. Chem. Soc.  
89, 2255 (1958).

49. J.L. v. ROSENBERG JR., J.E. MAHLER und R. PETTIT,  
J. Am. Chem. Soc. 84, 2842 (1966).
50. S. WINSTEIN, C.G. KREITER und J.I. BRAUMANN,  
J. Am. Chem. Soc. 88, 2047 (1966).
51. G. BOCHE, R. HUISGEN und H. HUBER, J. Am. Chem. Soc.  
89, 3345 (1967).
52. R. WILLSTÄTTER und M. HEIDELBERGER, Chem. Ber. 46,  
517 (1913).
53. R. HUISGEN, A. DAHMEN und H. HUBER, Tetrahedron Lett.  
1969, 1461.
54. Versuche K. v. FRAUNBERG, Universität München 1970.
55. E.W. YANKEE, B. SPENCER, N.E. HOWE, D.J. CRAM,  
J. Am. Chem. Soc. 95, 4220 (1973).
56. G. MAIER, Angew. Chem. 79, 446 (1967).
57. R. HOFFMANN, Tetrahedron Lett. 1970, 2907.
58. H. GÜNTHER, Tetrahedron Lett. 1970, 5173.
59. W. BETZ und J. DAUB, Angew. Chem. 83, 289 (1971).
60. W. HENTSCHEL, Dissertation Universität München 1973.
61. M. HANACK und J. SCHNEIDER, Angew. Chem. 79, 707 (1967).
62. P. v. SCHLEYER und V. BUSS, J. Am. Chem. Soc.  
91, 5880 (1969).
63. S. SAREL, J. YOVELL und M. SAREL-IMBER,  
Angew. Chem. 80, 592 (1968).
64. S. KOHEN und S.J. WEININGER, Tetrahedron Lett. 1972, 4403.
65. G.D. SARGENT, N. LOWRY und S.D. REICH, J. Am. Chem. Cos.  
89, 5985 (1967).
66. G.O. SCHENK und H. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem.  
584, 221 (1953).

67. W.V.E. DOERING und D.W. WILEY, Tetrahedron 11, 183 (1960).
68. A.A. FROST und R.G. PEARSON, "Kinetics and Mechanism",  
Deutsche Übersetzung im Verlag Chemie, GmbH, Weinheim,  
(1964) S. 154.
- 68a. E. McLAUGHLIN und R.W. ROZETT, Chem. Tech. (1971) 120.
69. R. HUISGEN, G. BOCHE, W. HECHTL und H. HUBER,  
Angew. Chem. 78, 595 (1966); Angew. Chem. Int. Ed.  
Engl. 3, 83 (1964).
70. Versuche G. BOCHE, Universität München 1966.
71. H. OEDIGER, H.J. KABBE, F. MÖLLER und K. EITER,  
Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
72. E. FISCHER und E. HOFFA, Chem. Ber. 31, 1990 (1898).
73. H. TSURUTA, K. TOMISAWA und T. MUKAI,  
Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1584 (1972).
74. C.U. PITTMANN und G.A. OLAH, J. Am. Chem. Soc.  
87, 5123 (1965).
75. W. BUNGE in Methoden der organischen Chemie (Houben-  
Weyl-Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959,  
Band I/2 S. 765.
76. A. WEISSBERGER und E.S. PROSKAUER, "Organic Solvents"  
Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
77. F.A. ANDERSON, B. BAK und A. HILLEBERT, Acta Chem.Scand.  
7, 236 (1969).
78. W. SCHMITT und G. COUTELLE, Chem. Fabrik 14, 200 (1941).
79. A.C. COPE und D.J. MARSHALL, J. Am. Chem. Soc.  
75, 3208 (1953).
80. J.V. NEF, Liebigs Ann. Chem. 308, 267 (1899).

81. R. STOLLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 273 (1912);  
E. BRUNN, E. FUNKE, H. GOTTHARDT und R. HUISGEN,  
Chem. Ber. 104, 1562 (1971).
82. C. GLASER, Liebigs Ann. Chem. 154 154 (1870).
83. M.J.S. DEWAR und R.C. FAHEY, J. Am. Chem. Soc.  
85, 2245 (1963).
84. W. SCHÖNINGER, Z. Anal. Chem. 181, 28 (1961).
85. I.M. DOWNIE, J.B. HOLMES und J.B. LEE, Chem.Ind. 900 (1966).
86. E.A. HILL und J.D. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc. 87,  
2047 (1967).
87. Um die Bezeichnung der DIELS-ALDER-Addukte möglichst  
übersichtlich zu gestalten, werden in dieser Arbeit  
diejenigen Addukte, die sich von den bicyclischen Iso-  
meren 3 - 6 ableiten, als tricyclisch bezeichnet, ob-  
wohl sie, da das Dienophil selbst cyclisch ist, tetra-  
cyclisch sind. Diese Benennung vereinfacht einen Ver-  
gleich der Addukte mit cyclischen und offenkettigen  
Dienophilen. Entsprechend werden Addukte des Monocyc-  
lus hier bicyclisch genannt.

## Lebenslauf

Am 19.04.45 kam ich in Freising (Obb.) als fünftes von sechs Kindern des Chemikers Dr. Robert Schnegg und seiner Ehefrau Dr. Margarete, geb. Hecker, zur Welt. In Dormagen im Rheinland trat ich im April 1951 in die Volksschule ein. Einem vierjährigen Volksschulbesuch folgte ein sechsjähriger Besuch des Heilig-Geist-Gymnasiums in Knechtsteden. Von dort wechselte ich auf das Quirinus-Gymnasium Neuß, wo ich 1965 das Zeugnis der Reife erlangte.

Nach achtzehnmonatigem Grundwehrdienst begann ich im Wintersemester 1966/67 an der Universität München das Chemiestudium und legte dort im Oktober 1968 das Diplomchemiker-Vorexamen ab. Seit Abschluß des mündlichen Teils des Diplomchemiker-Hauptexamens im Mai 1970 arbeitete ich unter Anleitung von Prof. Dr. Rolf Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Juni 1972 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.





